ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN GROSSLICHTERFELDE, G. BREDIG IN KARLSRUHE I. B.
E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, F. HABER IN DAHLEM,
A. HANTZSCH IN LEIPZIG, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, M. LE BLANC IN LEIPZIG,
H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, W. NERNST IN BERLIN,
A. A. NOYES IN PASADENA, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, TH. W. RICHARDS IN
CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA, T. E. THORPE IN LONDON, P. WALDEN IN ROSTOCK,
R. WEGSCHEIDER IN WIEN SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

EMER. PROFESSOR DER UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

XCV. BAND, 3. HEFT

MIT 21 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
1920

Ausgegeben am 13. August 1920

Inhalt.

Über die Löslichkeit der Radiumemanation in organischen Flüssigkeiten.

Von

Alfred Schulze.

(Mit 11 Figuren und 14 Tabellen im Text.)

(Eingegangen am 21. 4. 20.)

I. Theoretisches.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist es, die Dolezaleksche Gaslöslichkeitstheorie an der Radiumemanation zu prüfen. Bekanntlich lässt sich die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten als Spezialfall der Theorie der binären Gemische und konzentrierten Lösungen darstellen[1]. Die Gaslösung kann als eine hochkonzentrierte Lösung der Flüssigkeit in dem verflüssigten Gas aufgefasst werden. Es ist dann der Partialdruck p der Monomole eines Gases gleich dem Produkte des Molenbruchs q der gelösten Monomole des Gases und dem Sättigungsdruck des verflüssigten Gases P. Diese Grösse P ist eine lediglich von der Temperatur abhängige Konstante, die für alle Lösungsmittel denselben Wert hat. Die im folgenden benutzten Gaslöslichkeitskoeffizienten sind die sogenannten „Ostwaldschen Löslichkeiten"; d. h.: unter der Löslichkeit l ist verstanden das Verhältnis der Konzentration des Gases in der Flüssigkeit (z. B. gemessen in Grammolen pro Liter) zu der gleichen Grösse im Gasraum.

Ist M das Molekulargewicht und d die Dichte des flüssigen Lösungsmittels, und bedeutet n die Anzahl der Grammoleküle Gas in einem Liter Gasraum, so gilt nach Dolezalek für die Löslichkeit die Beziehung:

$$l = \frac{q}{1-q} \cdot \frac{1000\, d}{n \cdot M}. \tag{1}$$

[1]) F. Dolezalek, Zeitschr. f. physik. Chemie 71, 191, 1910.

Da bereits nachgewiesen ist, dass das allgemeine Dampfdruckgesetz für die Löslichkeitstheorie ohne weiteres angewendet werden kann, so liefert dieses für den Molenbruch eines unter dem Druck p in irgend einer chemisch nicht einwirkenden Flüssigkeit gelösten Gases die Beziehung:

$$q = \frac{p}{P}. \tag{2}$$

Sättigt man die Flüssigkeit beispielsweise mit Gas von Atmosphärendruck, so ist der Molenbruch gleich dem reziproken Wert des Sättigungsdruckes der verflüssigten Monomole des Gases (gemessen in Atmosphären). Unter der Voraussetzung des Gültigkeit der idealen Gesetze für den betreffenden Gasraum gilt dann, wenn p in Atmosphären angegeben wird:

$$n = \frac{p}{0.0821\,T}. \tag{3}$$

Unter Berücksichtigung der Gleichungen (2) und (3) folgt dann für Gleichung (1):

$$l = \frac{82.1 \cdot T \cdot d}{(P-p) \cdot M}. \tag{4}$$

Auf diese Weise kann man mittels der Gleichung (4) die Gaslöslichkeit in beliebigen Flüssigkeiten berechnen.

Dolezalek hat in der vorher erwähnten Arbeit für einige Lösungsmittel, von denen auf Grund ihres Tensionsverlaufs und anderer physikalischer Eigenschaften nachgewiesen ist, dass sie nicht assoziiert sind, die Löslichkeiten der Kohlensäure nach Gleichung (1) berechnet und mit den Messungen von Just[1]) zusammengestellt. Der Vergleich zwischen Experiment und Theorie zeigt eine befriedigende Übereinstimmung.

Erwähnt muss hierbei werden, dass bei den hohen Drucken in das Grundgesetz nicht mehr der direkt gemessene Druck P des verflüssigten Gases einzusetzen ist, sondern der auf den idealen Gaszustand reduzierte Druck

$$P_r = P + \frac{a}{v^2}.$$

Bei dieser Gelegenheit muss nochmals darauf hingewiesen werden, dass die Berechnung der Gaslöslichkeit mittels Gleichung (1) oder (4) nur unter der Voraussetzung mit dem Experiment übereinstimmen kann,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 342, 1901.

dass das Lösungsmittel eine reine monomolekulare Flüssigkeit ist. Eine Umformung der Gleichung (1) ergibt, dass

$$\frac{1000\,d}{M \cdot l} = \text{konst.}$$

sein muss. Stern[1]) hat für 24 verschiedene von Just[2]) untersuchte Flüssigkeiten, in denen Kohlensäure (CO_2) gelöst war, den Ausdruck $\frac{1000\,d}{M \cdot l}$ berechnet und gefunden, dass dieser Quotient Schwankungen unterworfen ist. Da ein grosser Teil der von ihm angeführten Lösungsmittel assoziiert ist, so ist eine Konstanz dieses Ausdrucks für solche Flüssigkeiten auch ganz ausgeschlossen. Für Schwefelkohlenstoff, der ausserordentlich stark assoziiert ist, wie sich aus Dampfspannungsmessungen[3]) und weiteren Messungen in der Gasphase[4]) ergeben hat, muss infolgedessen der Ausdruck $\frac{1000\,d}{M \cdot l}$ eine recht grosse Abweichung von seinem normalen Wert zeigen; somit sind die weiteren Schlüsse des Herrn Stern unzutreffend.

Im folgenden sollen nun die Löslichkeiten der Radiumemanation bei verschiedenen Temperaturen berechnet uud mit den Messungen verglichen werden. Eine grössere experimentelle Untersuchung über die Löslichkeit der Radiumemanation in verschiedenen organischen Flüssigkeiten ist von Frl. E. Ramstedt[5]) ausgeführt worden. Sie hat die Löslichkeit nicht unter ein und demselben Partialdruck von Radiumemanation bestimmt, sondern sie hat mit einem konstanten Volumen dieses Gases gearbeitet, das zwischen der flüssigen und dampfförmigen Phase verteilt wurde. Swinne[6]), der sich bereits mit der Prüfung der Dolezalekschen Gaslöslichkeitstheorie an Radiumemanation beschäftigt hat, und auf dessen Arbeit ich noch mehrfach zurückkommen werde, hat berechnet, dass sich für den Pardialdruck der Radiumemanation Werte ergeben, die für

$$l = 0{\cdot}5 \qquad p = 3{\cdot}6 \cdot 10^{-8} \text{ Atm.}$$

und

$$l = 29 \qquad p = 1{\cdot}6 \cdot 10^{-9} \;\text{„}$$

betragen. Derartig geringe Partialdrucke können natürlich ohne weiteres

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 81, 474, 1912.
[2]) Loc. cit.
[3]) Guthrie, Phil. Mag. (5) 18, 495, 1884.
[4]) A. Schulze, Verh. d. d. Physik. Ges. 15, 488, 1913; Physik. Zeitschr. 14, 922, 1913.
[5]) Le Radium 8, 253, 1911.
[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie 84, 348, 1913.

in Gleichung (4) gegenüber den hohen Sättigungsdrucken der Radiumemanation, die bei dem hier in Betracht kommenden Temperaturgebiet zwischen 5 und 45 Atmosphären liegen, vernachlässigt werden. Es lautet dann Gleichung (4), wenn man ausserdem noch den auf den idealen Gaszustand reduzierten Druck des verflüssigten Gases einführt,

$$l = \frac{82{\cdot}1 \cdot T \cdot d}{P_r \cdot M}. \tag{5}$$

Um also die Löslichkeit der Radiumemanation in einer bestimmten Flüssigkeit bei einer Temperatur T berechnen zu können, muss die Dichte d und das Molekulargewicht M der Flüssigkeit bekannt sein. Ausserdem ist die Kenntnis des Sättigungsdruckes der Radiumemanation erforderlich. Die Gleichung (5) kann auch in der Form

$$\frac{M \cdot l}{d} = \frac{82{\cdot}1 \cdot T}{P_r} \tag{6}$$

geschrieben werden. Die rechte Seite dieser Gleichung ist vom Lösungsmittel unabhängig; sie muss mithin für alle Lösungsmittel im idealen Fall d. h. wenn das Lösungsmittel nicht assoziiert ist, also lediglich nur Monomoleküle enthält, und wenn sonst keine Anlagerung des gelösten Gases an das Lösungsmittel vorhanden ist, einen konstanten Wert haben, der einzig und allein von der Temperatur abhängig ist. Wir kommen hierauf noch im letzten Kapitel dieser Arbeit zu sprechen.

II. Die Konstanten der Radiumemanation.

Wie wir gesehen haben, ist für die Berechnung der Löslichkeit die Kenntnis der Dampfspannungen der Radiumemanation erforderlich. Für dieses Gas ist nun die kritische Temperatur T_K, der kritische Druck P_K, sowie die Dampfspannung P in Abhängigkeit von der Temperatur von Gray und Ramsay[1]) bestimmt worden; sie sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Zur Bestimmung der Löslichkeit müssen die Werte des Binnendrucks $\frac{a}{v^2}$ abgeleitet werden. Da die kritischen Daten bekannt sind, können zunächst die Konstanten der Zustandsgleichung aus den Beziehungen

$$b = \frac{R \cdot T_K}{8 P_K}$$

$$a = 27 \cdot b^2 \cdot P_K$$

[1]) Journ. Chem Soc. 95, 1073, 1909.

Tabelle 1.

Sättigungsdrucke der Radiumemanation nach Gray und Ramsay.

t° C.	P		
	mm	Atm.	
— 70·4	500	0·658	
— 62·0	760	1·00	
— 60·6	800	1·05	
— 55·8	1 000	1·32	
— 38·5	2 000	2·64	
— 17·7	4 000	5·26	
— 10·2	5 000	6·59	
+ 17·3	10 000	13·2	
+ 34·6	15 000	19·7	
+ 48·7	20 000	26·4	
+ 61·5	25 000	32·9	
+ 73·0	30 000	39·6	
+ 83·0	35 000	46·0	
+ 91·7	40 000	52·6	
+ 99·9	45 000	59·3	
+ 104·5	47 450	62·4	kritischer Punkt

Tabelle 2.

Die reduzierten Drucke der Radiumemanation.

Temperatur	Sättigungsdruck P		$\frac{a}{v^2}$	$P_r = P + \frac{a}{v^2}$
t° C.	m	Atm.		Atm.
— 20	3·72	4·9	0·4	5·3
— 18	3·96	5·2	0·5	5·7
— 15	4·3	5·7	0·6	6·3
— 10	5·0	6·6	0·8	7·4
— 5	5·9	7·7	1·0	8·7
0	6·7	8·8	1·3	10·1
+ 5	7·6	10·0	1·8	11·8
+ 10	8·6	11·3	2·2	13·5
+ 15	9·7	12·7	2·8	15·5
+ 18	10·3	13·5	3·3	16·8
+ 20	10·9	14·3	3·4	17·7
+ 25	12·2	16·1	4·2	20·3
+ 30	13·7	18·0	5·2	23·2
+ 35	15·0	19·8	6·5	26·3
+ 40	16·7	22·0	8·0	30·0
+ 50	20·2	26·6	11·8	38·4
+ 60	24·2	31·8	17·1	48·9
+ 70	28·6	37·7	24·7	62·4
+ 80	33·6	44·2	34·3	78·5

berechnet werden. Rudorf[1]) hat für verschiedene Edelgase die Konstanten a und b berechnet; für die Radiumemanation ergibt sich auf

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 748, 1909.

Grund der in Tab. 1 angeführten kritischen Daten

$$a = 49{\cdot}3 \cdot 10^5$$
$$b = 62{\cdot}1$$

(bezogen auf das Grammolekül und Druck in Metern *Hg*). Mit Hilfe der van der Waalsschen Gleichung ist man in der Lage, v (die Gaskonstante ist $R = 62{\cdot}44$) und somit $\frac{a}{v^2}$ zu berechnen. In der Tab. 2 sind die Sättigungsdrucke der Radiumemanation für die Temperaturen,

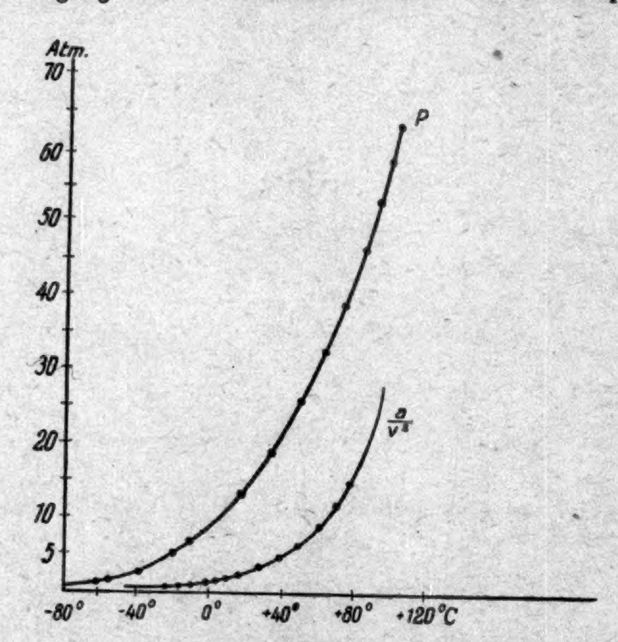


Fig. 1. Die Dampfspannungen der Radiumemanation.

die später in unseren Rechnungen gebraucht werden, aus der Kurve (s. Fig. 1) interpoliert und in Metern und Atmosphären angegeben; in den beiden letzten Spalten finden sich die reduzierten Drucke. Man ersieht daraus (vgl. auch die Fig. 1), dass die Werte des Binnendrucks $\frac{a}{v^2}$ zu recht beträchtlichen Grössen anwachsen. Bei 80° C. ist beispielsweise $\frac{a}{v^2} = 34{\cdot}3$ Atm., er macht also über zwei Drittel des Wertes des gemessenen Sättigungsdruckes aus; daraus folgt, dass die Binnendrucke gegenüber dem Dampfdruck P der Radiumemanation nicht zu vernach-

lässigen sind, wie dies Swinne in seiner vorher zitierten Arbeit getan hat. Er glaubte, dass der Wert des Binnendrucks $\frac{a}{v^2}$ bei einem so verdünnten Gase neben dem hohen Wert für den Dampfdruck P verschwindet, so dass er an Stelle von

$$P_r = P + \frac{a}{v^2}$$

einfach P setzen könnte. Dass dadurch erhebliche Fehler in seine Rechnungen hineinkommen, ist ohne weiteres klar.

Nachdem also die auf den idealen Gaszustand reduzierten Drucke der Radiumemanation bekannt sind, sind wir in der Lage, das experimentelle Material mit den aus unserer Theorie erhaltenen Werten zu vergleichen.

III. Prüfung der Theorie.

Frl. E. Ramstedt[1]) hat von einer Reihe organischer Flüssigkeiten die Löslichkeit der Radiumemanation bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Um die Löslichkeiten auch für die dazwischen liegenden und angrenzenden Temperaturen angeben zu können, wurde eine Beziehung von Stefan Meyer[2]) benutzt, von der bewiesen ist, dass sie die Löslichkeiten der Radiumemanation und anderer Gase im ganzen Temperaturgebiet wiedergibt; sie lautet:

$$l = A + B \cdot e^{-\nu\vartheta},$$

wo A, B und ν Konstanten sind und ϑ die korrespondierenden Zentigrade der flüssigen Phase d. h. zwischen Schmelzpunpt und Siedepunkt bedeuten. Auf diese Weise sind die Löslichkeiten der Radiumemanation für die verschiedenen Temperaturen interpoliert und teilweise auch extrapoliert. Es sollen zunächst die einzelnen Messungen besprochen werden.

1. Die Löslichkeit der Radiumemanation in Toluol.

In Tab. 3 sind die Löslichkeiten l in Toluol von $-18°$ bis $+60°$ C. angegeben; sie nahmen — wie auch in allen folgenden Beispielen — mit zunehmender Temperatur ab (s. auch Fig. 2). Der Berechnung von l liegt die Gleichung (5) zugrunde. Das Molekulargewicht des Toluols wurde zu

$$M = 92{\cdot}06$$

[1]) Loc. cit.

[2]) Wiener Ber. **122**, Abt. IIa, Juli 1913.

angenommen. Für seine Dichten sind die Messungen von Thorpe[1] benutzt worden. Die letzte Spalte der Tabelle 3 gibt die berechneten Löslichkeiten wieder. Wie zugleich aus der Fig. 2 ersichtlich, sind die

Tabelle 3.
Die Löslichkeit der Radiumemanation in Toluol.

Temperatur t° C.	l beobachtet	d Toluol	l berechnet
− 18	27·0	—	—
− 10	22·5	0·895	28·4
− 5	20·6	0·889	24·4
0	18·4	0·884$_2$	21·3
+ 5	17·0	0·879	18·5
+ 10	15·7	0·874	16·3
+ 15	13·9	0·870	14·4
+ 18	13·2	0·866$_6$	13·4
+ 25	11·4	0·861	13·1
+ 30	10·5	0·857	9·9$_8$
+ 35	9·7$_0$	0·852	8·8$_0$
+ 40	8·8$_7$	0·848	7·8$_9$
+ 50	7·6$_0$	0·840	6·3$_1$
+ 60	6·4$_2$	0·832	5·1$_3$

Fig. 2. Die Löslichkeit der Radiumemanation in Toluol.

Abweichungen der beobachteten von der berechneten Kurve in tiefen Temperaturen am grössten nnd werden mit wachsender Temperatur immer kleiner, bis sie bei + 40° C. nahezu verschwinden. Ehe wir jedoch auf die theoretischen Unterlagen zurückgreifen, soll erst das ganze experimentelle Material dargelegt werden.

[1] J. Chem. Soc. London 37, 144, 327, 1880.

2. Die Löslichkeit der Radiumemanation in Äthyläther.

Die Tab. 4 und Fig. 3 zeigen uns die Löslichkeiten in Äthyläther in dem Temperaturgebiet von — 18° bis + 30° C. Der Berechnung der

Tabelle 4.
Die Löslichkeit der Radiumemanation in Äthyläther.

Temperatur t° C.	l beobachtet	d Äthyläther	l berechnet
— 18	29·1	—	—
— 5	21·9	0·7420	25·3
0	19·9	0·7360	22·0
+ 5	18·2	0·7299	19·1
+ 10	16·9	0·7236	16·8
+ 15	15·8	0·7171	14·8
+ 18	15·1	0·7131	13·7
+ 20	14·8	0·7103	13·0
+ 25	14·0	0·7031	11·4
+ 30	13·3	0·6955	10·1

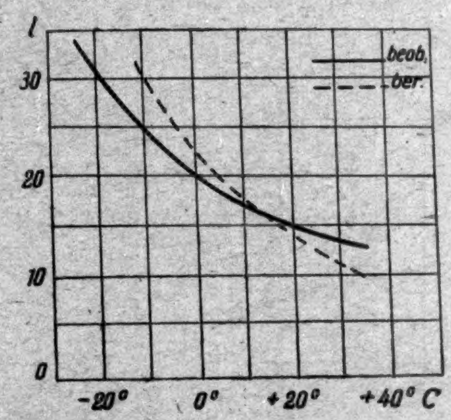


Fig. 3. Die Löslichkeit der Radiumemanation in Äthyläther.

Löslichkeit liegt das Molekulargewicht

$$M = 74{\cdot}08$$

zugrunde. Die Dichten sind den Messungen von Faust[1]) entnommen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **79**, 97, 1912.

3. Die Löslichkeit der Radiumemanation in Chloroform.

Die Abhängigkeit der Löslichkeit in Chloroform von der Temperatur finden wir in Tab. 5 und Fig. 4. Die beobachteten und berechneten Werte erstrecken sich über das Temperaturgebiet von — 20° bis + 50° C. Das Molekulargewicht von Chloroform ist

Tabelle 5.
Die Löslichkeit der Radiumemanation in Chloroform.

Temperatur t^0 C.	l beobachtet	d Chloroform	l berechnet
— 20	29·7	1·620	53·2
— 18	28·4	1·611	49·6
— 15	26·5	1·598	45·0
— 10	23·8	1·579	38·6
— 5	21·6	1·558	33·0
0	19·6	1·540	28·6
+ 5	18·1	1·525	24·7
+ 10	16·7	1·511	21·8
+ 15	15·6	1·498	19·1
+ 18	15·0	1·490	17·7
+ 20	14·6	1·485	16·9
+ 25	13·8	1·475	14·9
+ 30	13·1	1·461	13·1
+ 40	11·9	1·438	10·3
+ 50	11·2	1·414	8·3₀

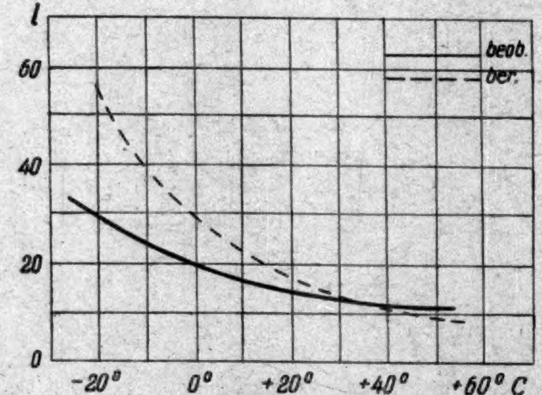


Fig. 4. Die Löslichkeit der Radiumemanation in Chloroform.

$$M = 119{\cdot}39.$$

Die Dichten sind den Messungen von Faust[1]) entnommen. Man sieht,

[1]) Loc. cit.

dass hier der Unterschied zwischen Beobachtung und Berechnung bereits viel grösser ist, als in den beiden ersten Beispielen. In dem folgenden, wo

4. Die Löslichkeit der Radiumemanation in Aceton

(s. Tab. 6 und Fig. 5) dargestellt ist, sind die Unterschiede noch bedeutend grösser. Die Löslichkeiten sind von — 20° bis + 40° C. ange-

Tabelle 6.
Die Löslichkeit der Radiumemanation in Aceton.

Temperatur t^{o} C.	l beobachtet	d Aceton	l berechnet
— 20	11·1	0·850	57·4
— 18	10·7	0·846	53·5
— 15	10·2	0·839	48·6
— 10	9·3	0·830	41·7
— 5	8·5	0·821	35·8
0	8·0	0·811	31·0
+ 5	7·4	0·806	26·9
+ 10	6·9	0·799	23·7
+ 15	6·5	0·792	20·8
+ 18	6·3	0·788	19·3
+ 20	6·1	0·785	18·4
+ 25	5·8	0·781	16·2
+ 30	5·6	0·773	14·3
+ 40	5·2	0·762	11·2

Fig. 5. Die Löslichkeit der Radiumemanation in Aceton.

geben. Der Berechnung ist das Molekulargewicht

$$M = 58{\cdot}05$$

zugrunde gelegt. Die Dichten sind der oben zitierten Arbeit von Faust entnommen.

5. Die Löslichkeit der Radiumemanation in Schwefelkohlenstoff.

Diese erstreckt sich über das Temperaturgebiet von — 18° bis + 40° C. (s. Tab. 7 und Fig. 6). Das Molekulargewicht von Schwefel-

Tabelle 7.

Die Löslichkeit der Radiumemanation in Schwefelkohlenstoff.

Temperatur t^0 C.	l beobachtet	d CS_2	l berechnet
— 18	50·3	1·320	63·7
— 15	47·1	1·316	58·1
— 10	41·5	1·310	50·2
— 5	37·0	1·302	43·2
0	33·4	1·295	37·7
+ 10	27·2	1·277	28·9
+ 18	23·1	1·258	23·5
+ 25	21·5	1·240	19·6
+ 30	20·1	1·226	17·3
+ 40	18·1	1·197	13·5

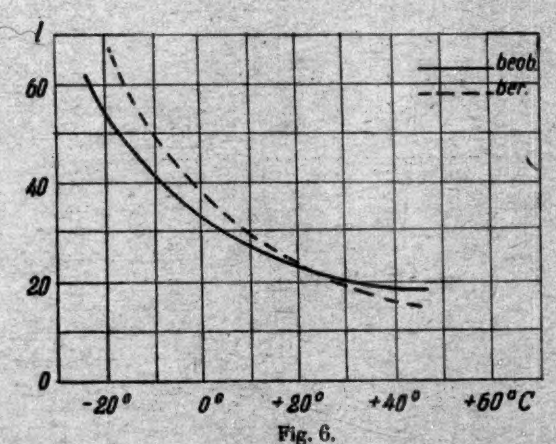


Fig. 6.
Die Löslichkeit der Radiumemanation in Schwefelkohlenstoff.

kohlenstoff ist

$$M = 76·14.$$

Für die Dichten sind die Messungen von Faust[1]) benutzt worden.

---

[1]) Loc. cit.

6. Die Löslichkeit der Radiumemanation in Äthylacetat.

Für die Temperaturen von — 18° bis + 60° C. sind diese Löslichkeiten in der Tab. 8 und Fig. 7 wiedergegeben. Das Molekulargewicht ist zu

$$M = 88{\cdot}06$$

angenommen. Die Dichtemessungen sind aus der Arbeit von Young[1]).

Tabelle 8.

Die Löslichkeit der Radiumemanation in Äthylacetat.

Temperatur t^0 C.	l beobachtet	d Äthylacetat	l berechnet
— 18	13·6	—	—
0	$9{\cdot}4_1$	0·9244	23·3
+ 10	$8{\cdot}0_2$	0·9123	17·8
+ 18	$7{\cdot}1_6$	0·9027	14·6
+ 25	$6{\cdot}5_7$	0·8943	12·2
+ 35	$5{\cdot}9_0$	0·8822	$9{\cdot}6_3$
+ 40	$5{\cdot}6_4$	0·8762	$8{\cdot}5_3$
+ 50	$5{\cdot}2_2$	0·8638	$6{\cdot}7_8$
+ 60	$4{\cdot}9_0$	0·8508	$5{\cdot}4_9$

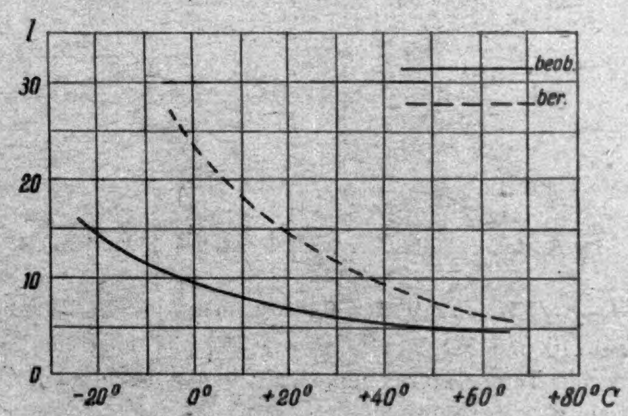


Fig. 7. Die Löslichkeit der Radiumemanation in Äthylacetat.

[1]) Proc. Roy. Soc. Dublin **12**, 374, 1910.

7. Die Löslichkeit der Radiumemanation in Äthylalkohol.

Die beobachtete und berechnete Kurve (s. Tab. 9 und Fig. 8) weichen bei diesem Lösungsmittel recht stark voneinander ab. Das für die Rechnung benutzte Molekulargewicht ist

$$M = 46{\cdot}05.$$

Über die angegebenen Dichten siehe die Arbeit von Young[1]).

Tabelle 9.
Die Löslichkeit der Radiumemanation in Äthylalkohol.

Temperatur t° C.	l beobachtet	d Äthylalkohol	l berechnet
− 18	11·4	—	—
0	$8{\cdot}2_8$	0·8065	38·9
+ 10	$6{\cdot}9_3$	0·7979	29·8
+ 18	$6{\cdot}1_7$	0·7911	24·4
+ 20	$6{\cdot}0_3$	0·7894	23·3
+ 30	$5{\cdot}3_0$	0·7810	18·2
+ 40	$4{\cdot}7_2$	0·7722	14·4
+ 50	$4{\cdot}2_6$	0·7633	11·5

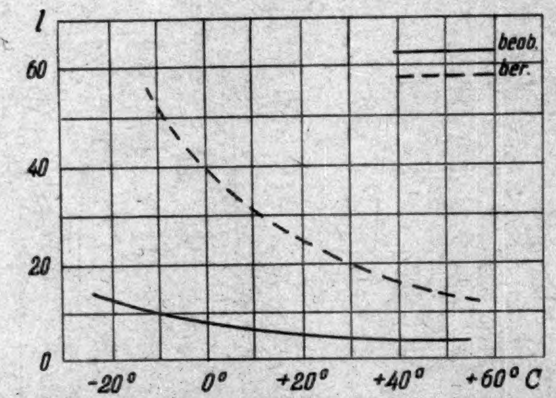


Fig. 8. Die Löslichkeit der Radiumemanation in Äthylalkohol.

8. Die Löslichkeit der Radiumemanation in Hexan.

(S. Tab. 10 und Fig. 9). In diesem Beispiel liegt die berechnete Kurve für alle Temperaturen unterhalb der beobachteten. Das Molekulargewicht des Hexan ist

$$M = 86{\cdot}11.$$

Die Dichteangaben entstammen der Youngschen Arbeit[2]).

---

[1]) Loc. cit. [2]) Loc. cit.

Tabelle 10.

Die Löslichkeit der Radiumemanation in Hexan.

Temperatur t^0 C.	l beobachtet	d Hexan	l berechnet
−18	35·2	0·6924	29·5
−15	32·3	0·6898	26·9
−10	28·5	0·6855	23·2
− 5	25·7	0·6812	20·0
0	23·4	0·6769	17·4
+ 5	21·4	0·6725	15·1
+10	19·6	0·6682	13·1
+15	17·9	0·6638	11·5
+18	16·6	0·6612	10·7
+25	14·7	0·6550	$8·9_6$
+30	13·3	0·6506	$7·9_2$

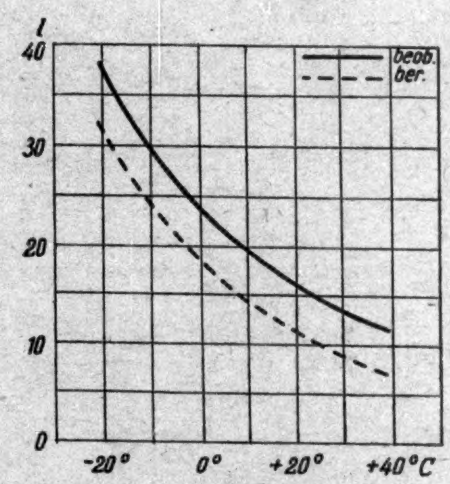


Fig. 9. Die Löslichkeit der Radiumemanation in Hexan.

9. Die Löslichkeit der Radiumemanation in Wasser.

Hierfür liegen bei den verschiedenen Temperaturen bereits sehr zahlreiche Beobachtungsergebnisse vor. Die in der Tab. 11 angeführten Werte stellen Mittelwerte der verschiedenen, recht gut übereinstimmenden Beobachtungen[1]) dar. Die Unterschiede gegen die berechneten

[1]) H. Rausch v. Traubenberg, Physik. Zeitschr. **5**, 130, 1904; H. Mache, Wiener Ber. **113**, 1329, 1904; R. Hofmann, Physik. Zeitschr. **6**, 337, 695, 1905; E. Ramstedt, Le Radium **8**, 253, 1911; R. W. Boyle, Phil. Mag. **22**, 840, 1911; M. Kofler, Wiener Ber. **121**, 2169, 1912.

Werte (s. auch Fig. 10) sind bei Wasser ungeheuer gross. Die Dichten des Wassers sind der Arbeit von Thiesen, Scheel und Diesselhorst[1]) entnommen. Das Molekulargewicht für Wasser ist

$$M = 18{\cdot}02.$$

Tabelle 11.

Die Löslichkeit der Radiumemanation in Wasser.

Temperatur t° C.	l beobachtet	d Wasser	l berechnet
0	$0{\cdot}51_0$	0·9999	123·1
+ 5	$0{\cdot}42_0$	1·0000	107·5
+ 10	$0{\cdot}35_0$	0·9997	95·5
+ 20	$0{\cdot}25_5$	0·9982	75·3
+ 30	$0{\cdot}20_0$	0·9958	59·2
+ 40	$0{\cdot}16_9$	0·9922	47·2
+ 50	$0{\cdot}14_0$	0·9881	37·9
+ 60	$0{\cdot}12_7$	0·9832	31·0
+ 70	$0{\cdot}11_8$	0·9778	24·5
+ 80	$0{\cdot}11_2$	0·9718	19·9

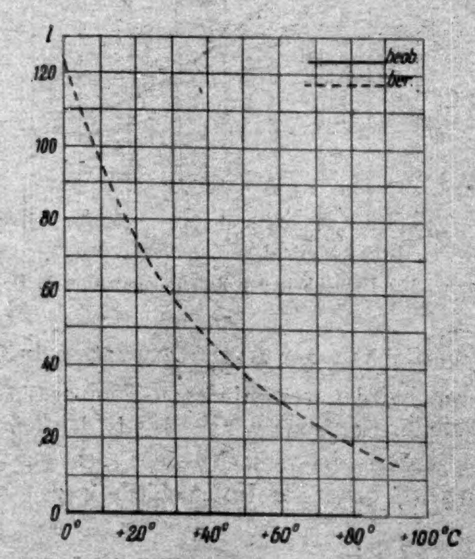


Fig. 10. Die Löslichkeit der Radiumemanation in Wasser.

[1]) Wiss. Abhandl. d. Phys. Techn. Reichsanst. 3, 68, 1900.

10. Die Löslichkeit der Radiumemanation in Anilin.

Die Löslichkeit in Anilin ist nur für zwei Temperaturen, bei 0° und + 18° C. von E. Ramstedt[1]) bestimmt worden (s. Tab. 12). Das Molekulargewicht ist

$$M = 93{\cdot}1$$

und die zur Rechnung benutzten Dichten sind von Thorpe[2]) gemessen.

Tabelle 12.
Die Löslichkeit der Radiumemanation in Anilin.

Temperatur t^0 C.	l beobachtet	d Anilin	l berechnet
0	$4{\cdot}4_8$	1·0379	24·7
+ 18	$3{\cdot}8_6$	1·0210	15·6

11. Die Löslichkeit der Radiumemanation in Benzol

ist nur bei + 18° C. gemessen worden (s. Tab. 13). Das Molekulargewicht von Benzol ist

$$M = 78{\cdot}05$$

und seine Dichte ist der Youngschen Arbeit[3]) entnommen.

Tabelle 13.
Die Löslichkeit der Radiumemanation in Benzol.

Temperatur t^0 C.	l beobachtet	d Benzol	l berechnet
+ 18	$12{\cdot}8_2$	0·8811	16·1

Überblickt man nun das gesamte Beobachtungsmaterial und vergleicht die beobachteten und berechneten Kurven für die Löslichkeit in den verschiedenen Flüssigkeiten, so scheint das Ergebnis zunächst wenig befriedigend zu sein. Für die Lösungsmittel, die assoziiert sind, kann ja — wie bereits im 1. Abschnitt dieser Arbeit auseinandergesetzt — eine Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung nicht vorhanden sein, wenn für die Berechnung das Molekulargewicht des Lösungsmittels zugrunde gelegt wird, wie es die chemische

[1]) Loc. cit.
[2]) Loc. cit.
[3]) Loc. cit.

Tabelle 14.

Vergleich von $\frac{M \cdot l}{d}$ und $82{\cdot}1 \cdot \frac{T}{P_r}$

Temperatur t^0 C		-20^0	-18^0	-15^0	-10^0	-5^0	0^0	$+5^0$
$82{\cdot}1 \cdot \frac{T}{P_r}$		3919	3673	3362	2918	2529	2219	1937
$\frac{M \cdot l}{d}$	Hexan	—	4378	4032	3580	3249	2977	2740
„	Äthyläther . . .	—	—	—	—	2186	2003	1847
„	Schwefelkohlenstoff	—	2901	2725	2412	2164	1964	—
„	Toluol	—	—	—	2314	2133	1926	1780
„	Chloroform . . .	2189	2105	1980	1800	1655	1520	1417
„	Benzol	—	—	—	—	—	—	—
„	Äthylacetat . . .	—	—	—	—	—	896	—
„	Aceton	758	741	—	650	601	573	533
„	Äthylalkohol . . .	—	—	—	—	—	473	—
„	Anilin	—	—	—	—	—	397	—
„	Wasser	—	—	—	—	—	9·2	7·6

Bruttoformel ergibt. Man kann allerdings aus der Abweichung des berechneten Wertes gegen den beobachteten das wirkliche Molekulargewicht berechnen und hat auf diese Weise eine Methode, das Molekulargewicht von Flüssigkeiten zu bestimmen. Man kann aber auch andererseits in folgender Weise verfahren: Ist aus anderen physikalischen Eigenschaften z. B. aus Dampfspannungsmessungen das wahre Molekulargewicht der betreffenden assoziierten Flüssigkeit bekannt und setzt man die Werte hierfür, die naturgemäss mit wachsender Temperatur kleiner werden, da ja auch die Assoziation mit zunehmender Temperatur abnimmt, in den Ausdruck für die Löslichkeit ein, so muss eine Übereinstimmung der berechneten Werte mit den beobachteten innerhalb der Messfehler vorhanden sein. Daraus folgt, dass für die Flüssigkeiten, die stark assoziiert sind, wie z. B. Anilin, Äthylalkohol, Wasser, unter Zugrundelegung des sogenannten Bruttomolekulargewichts oder analytischen Molekulargewichts die Abweichungen der berechneten Löslichkeiten gegen die beobachteten am grössten sein müssen. Das zeigen auch die obigen Figuren. Für normale Flüssigkeiten, wie z. B. Hexan, Benzol, Äthyläther, sollen die beobachteten und berechneten Werte identisch sein, jedoch treten auch hier kleine Differenzen auf. Um diese zu verstehen, muss noch mit einigen Worten auf die Messmethode von Frl. Ramstedt eingegangen werden.

Bei der Bestimmung der Löslichkeit sind sehr geringe Mengen

14.

für die verschiedenen Lösungsmittel.

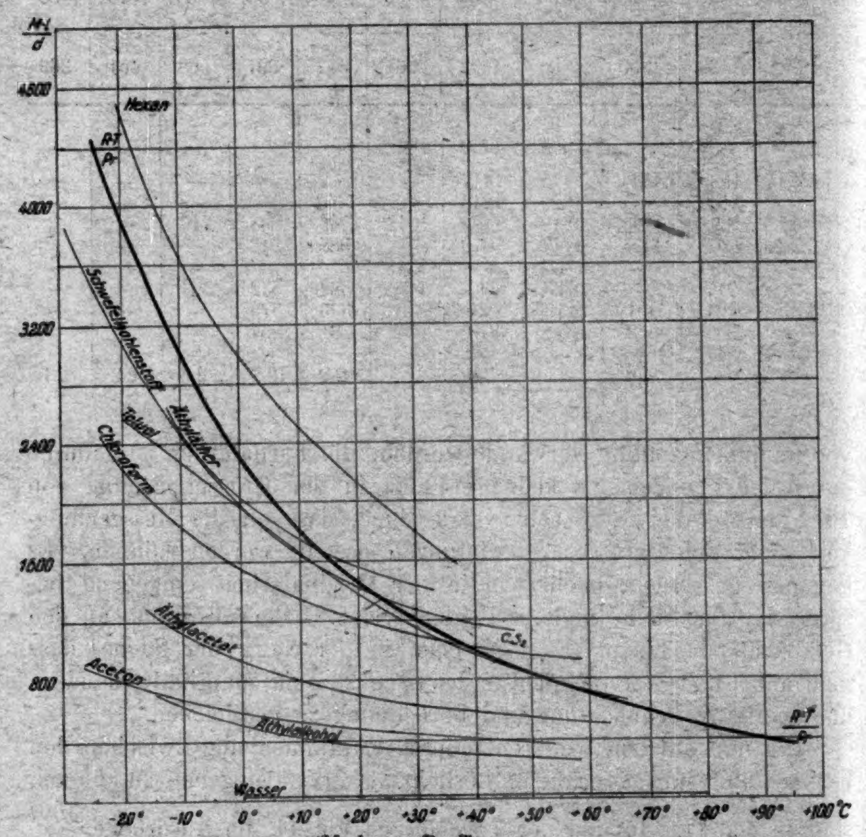
+ 10°	+ 15°	+ 18°	+ 20°	+ 25°	+ 30°	+ 35°	+ 40°	+ 50°	+ 60°	+ 70°	+ 80°
1721	1826	1422	1359	1205	1072	961	857	691	568	451	369
2525	2321	2162	—	1931	1759	—	—	—	—	—	—
1730	1632	1569	1544	1475	1417	—	—	—	—	—	—
1622	—	1400	—	1320	1248	—	1151	—	—	—	—
1654	1471	1392	—	1219	1128	1048	963	833	710	—	—
1320	1243	1202	1174	1117	1070	—	988	946	—	—	—
—	—	1136	—	—	—	—	—	—	—	—	—
774	—	717	—	647	—	589	567	532	507	—	—
501	476	464	451	431	421	—	396	379	—	—	—
400	—	359	352	—	313	—	281	257	—	—	—
—	—	347	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6·3	—	—	4·6	—	3·6	—	2·9	2·6	2·3	2·2	2·1

von Radiumemanation verwandt worden. Ihr Partialdruck ist dadurch naturgemäss ungeheuer klein; er liegt in der Grössenordnung von 10^{-5} mm. Dabei ist es selbstverständlich, dass an die Messgenauigkeit nicht sehr grosse Anforderungen gestellt werden können. Es kommen ausserdem noch, wie in der Originalarbeit eingehend besprochen, eine Reihe anderer Fehler, wie z. B. die Adsorption an den Gefässwänden, hinzu. Es liegt eben in der Natur der Sache, dass man auf Grund hiervon nicht in der Lage ist, rein quantitativ, sondern nur qualitativ Beobachtung und Berechnung zu vergleichen.

Um nun auf den weiteren inneren Zusammenhang zwischen den beobachteten und berechneten Löslichkeitskurven eingehen zu können, sind in der Tab. 14 und der zugehörigen Fig. 11 die Ausdrücke $\frac{M \cdot l}{d}$ und $\frac{RT}{P_r}$ berechnet, wie sie sich ja aus Gleichung (6) ergeben, und zusammengestellt. Der Quotient $\frac{RT}{P_r}$, der ausser der Gaskonstanten und der absoluten Temperatur nur noch die Dampfspannung der Radiumemanation enthält, ist somit vom Lösungsmittel unabhängig und muss infolgedessen für alle Lösungsmittel denselben Wert haben. Der andere Quotient $\frac{M \cdot l}{d}$ muss innerhalb der Messgenauigkeit gemäss Gleichung (6) mit $\frac{RT}{P_r}$ übereinstimmen, vorausgesetzt, dass das Lösungsmittel mono-

molekular ist, oder wenn es assoziiert ist, das wahre Molekulargewicht des Lösungsmittels eingesetzt ist.

Ein Blick auf die Fig. 11 zeigt, dass dies für einige Flüssigkeiten angenähert der Fall ist. Je mehr die Flüssigkeit assoziert ist, desto



Figur. 11. Vergleich von $\frac{M \cdot l}{d}$ und $\frac{R \cdot T}{Pr}$ für die verschiedenen Lösungsmittel.

kleiner ist der Ausdruck $\frac{M \cdot l}{d}$ und somit desto grösser die Abweichung von der idealen Kurve $\frac{RT}{P_r}$, wie z. B. beim Wasser. Betrachten wir jetzt einmal der Reihe nach die einzelnen Lösungsmittel.

Hexan, ebenso wie Äthyläther[1]), gehören zu den normalen

[1]) F. Dolezalek u. A. Schulze, Zeitschr. f. physik. Chemie 83, 45, 1913.

Flüssigkeiten. In Fig. 11 liegt die Kurve für Hexan oberhalb der idealen $\frac{RT}{P_r}$-Kurve; die Äthylätherkurve liegt teils unterhalb, teils oberhalb der idealen. Ein Schneiden der beiden Kurven sollte eigentlich nicht vorkommen; beide Kurven müssen sich asymptotisch mit wachsender Temperatur nähern. Das Verhalten der Äthylätherkurve liegt eben daran, dass durch die geringen Mengen des gelösten Gases die Messgenauigkeit ganz wesentlich herabgesetzt wird. Das zeigt auch der Verlauf der Hexankurve. Andererseits ist auch klar, dass der Verlauf der $\frac{RT}{P_r}$-Kurve von den Messfehlern, die durch die Dampfspannungsmessungen der Radiumemanation hinzukommen, beeinflusst wird; hinzu kommt noch die Unsicherheit der P_r-Werte, die durch die Reduktion auf den idealen Gaszustand entsteht. Immerhin zeigen die $\frac{M \cdot l}{d}$-Kurven einen analogen Verlauf wie die ideale Kurve. Das ist ein sehr wesentliches Ergebnis; denn die ideale Kurve ist aus Faktoren berechnet, die gar nichts mit dem betreffenden Lösungsmittel zu tun haben.

Von Toluol ist bereits aus Dampfspannungsmessungen nachgewiesen[1]), dass es in tiefen Temperaturen assoziiert ist und bei + 60° C. bereits monomolekular ist. Darauf deutet auch die Löslichkeitskurve (s. Fig. 2) hin. Die berechnete Kurve liegt oberhalb der beobachteten. Um sie mit dieser zur Deckung zu bringen, muss ein grösseres Molekulargewicht als das analytische angenommen werden, was darauf hinauskommt, dass Toluol Molekülkomplexe besitzen muss. In Fig. 11 liegt die $\frac{M \cdot l}{d}$-Kurve unterhalb der idealen, was natürlich zu demselben Schluss führen muss.

Auf grössere Assoziation deutet nach diesen Ergebnissen die Lage der Chloroform-Kurve. Allerdings zeigen die früheren Arbeiten auf dem Gebiet der Theorie der konzentrierten Lösungen, dass Chloroform wohl etwas assoziiert ist[2]), was aber wegen der häufig auftretenden starken Verbindungsbildung im allgemeinen nicht so in Augenschein tritt. Die Molekularrefraktionen der Benzol-Chloroform-Mischungen zeigen bei + 5° C. eine ganz deutliche Assoziation des Chloroform. Immerhin würde man aus der Lage der Löslichkeitskurve auf eine grössere Assoziation schliessen, als sie sonst bei den übrigen physika-

[1]) A. Schulze, Ann. d. Physik 59, 73, 1919.

[2]) A. Schulze, Zeitschr. f. Elektrochemie 18, 77, 1912.

lischen Eigenschaften zutage tritt. Erwähnt sei hier noch, dass Dolezalek[1]) gefunden hat, dass die Löslichkeit der Kohlensäure in Chloroform bei + 20° C. auch schon auf eine merkliche Assoziation des Chloroform hindeutet.

Äthylacetat, das, wie Möller[2]) nachgewiesen hat, recht stark assoziiert ist, lässt auch hier in Fig. 11 auf grosse Molekülkomplexe schliessen.

Die Löslichkeitskurve von Aceton lässt die starke Assoziation deutlich zutage treten. Im allgemeinen ist Aceton immer etwas wasserhaltig, und es ist recht schwierig, dieses vollkommen wasserfrei zu bekommen. Dadurch erscheint die Assoziation des Aceton wohl noch mehr vergrössert. Die verschiedenen physikalischen Eigenschaften, wie Gefrierpunktserniedrigung[3]), Dampfspannung[4]), spezifische Wärme[5]) zeigen deutlich die starke Assoziation des Aceton.

Eine sonderbare Stellung nimmt der Schwefelkohlenstoff ein, eine Tatsache, die bereits Frl. Ramstedt in ihren Messungen aufgefallen ist. Nach den eingehenden Löslichkeitsuntersuchungen von G. Just[6]) ist die Löslichkeit der verschiedenen Gase im Schwefelkohlenstoff sehr gering. Es sind dort die Löslichkeiten verschiedener Gase in einer langen Reihe von Flüssigkeiten bestimmt worden; es hat sich dabei herausgestellt, dass, wenn die Flüssigkeiten mit wachsendem Löslichkeitskoeffizienten angeordnet werden, die Reihenfolge bei allen Gasen fast dieselbe ist. Woher diese besondere Stellung des Schwefelkohlenstoffs bei der Löslichkeit der Radiumemanation kommt, kann man ohne weiteres nicht sagen. Die sonstigen Löslichkeitskoeffizienten (vgl. die Justschen Messungen) deuten auf eine starke Assoziation des Schwefelkohlenstoffs, ebenso auch die Dampfspannungsmessungen[7]), spezifischen Wärmen[8]) und die Dampfdichte[9]).

Für Benzol ist nur eine Löslichkeitsbestimmung bei + 18° C. ausgeführt; hier erscheint der berechnete Wert etwas niedrig im Vergleich zu dem sonstigen physikalischen Verhalten dieser Flüssigkeit.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 191, 1910.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **69**. 449, 1909.

[3]) Beckmann u. Faust, Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 247, 1914.

[4]) Cuneus, Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 232, 1901; Beckmann u. Faust, ebenda **89**, 235, 1914; A. Schulze, ebenda **93**, 368, 1919.

[5]) A. Schulze, Verh. d. d. physik. Ges. **14**, 344, 1912.

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 342, 1901.

[7]) Guthrie, Phil. Mag. (5) **18**, 495, 1884.

[8]) A. Schulze, Verh. d. d. physik. Ges. **14**, 344, 1912.

[9]) A. Schulze, Physik. Zeitschr. **14**, 922, 1913; Verh. d. d. physik. Ges. **15**, 488, 1913.

Ob die Löslichkeitsbestimmungen in Äthylalkohol einwandfrei sind, muss dahin gestellt bleiben, da der hierzu benutzte Äthylalkohol nach den Angaben von Frl. Ramstedt über metallischem Natrium destilliert ist. Immerhin zeigt die Löslichkeitskurve, dass starke Assoziation vorhanden sein muss, wie es ja auch aus seinem sonstigen physikalischen Verhalten bekannt ist.

In noch viel grösserem Masse tritt dies bei Anilin und vor allem bei Wasser zutage. R. Swinne[1]) berechnet aus Gleichung (4) den Assoziationsfaktor und erhält, wie er selbst sagt, einen Wert, der den gewöhnlich angenommenen um das 50- bis 100fache überschreitet; er beträgt zwischen 0° und + 18° etwa 275 (im Mittel).

Man sieht jedoch aus dem Verlauf der ganzen Löslichkeitskurven, dass bei den assoziierten Flüssigkeiten die berechneten Kurven mit wachsender Temperatur sich immer mehr der experimentellen Kurve nähern. Dasselbe zeigt naturgemäss auch Fig. 11, wo alle Flüssigkeiten mit zunehmender Temperatur zu der idealen Kurve hinstreben. Dies zeigt zugleich die allerdings selbstverständliche Tatsache, dass in genügend hohen Temperaturen die Assoziation für all die untersuchten Flüssigkeiten verschwinden muss.

Zusammenfassend kann somit gesagt werden, dass die Dolezaleksche Gaslöslichkeitstheorie, auf die Radiumemanation angewandt, qualitativ sowohl für normale als auch für assoziierte Flüssigkeiten erfüllt ist. Quantitative Vergleiche lassen sich aus dem Grunde nicht anstellen, weil die für die Löslichkeitsbestimmungen benutzten Mengen der Radiumemanation zu gering sind und dadurch die Messgenauigkeit wesentlich herabgedrückt wird. Man ist jedoch ohne weiteres imstande, mit Hilfe der Dampfspannungen der Radiumemanation auf ihre Löslichkeit zu schliessen unter der Voraussetzung, dass das wahre Molekulargewicht des Lösungsmittels eingeführt wird. Umgekehrt kann man direkt aus dem Verlauf der Löslichkeitskurve auf die Molekularbeschaffenheit des Lösungsmittels schliessen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 84, 348, 1913.

Charlottenburg,
Institut für physik. Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule.

Zur Theorie der azidimetrischen Indikatoren.

Von

Gustav F. Hüttig.

(Eingegangen am 30. 5. 20.)

R. Wegscheider hat während des Krieges in dieser Zeitschrift zu obigen Problemen Ausführungen veröffentlicht, die mit Berücksichtigung der Hantzschschen Farbentheorie das optische und elektrochemische Verhalten der Indikatorfarbstoffe festlegen und klären[1]). Hierbei kommt er zu dem sehr bemerkenswerten Ergebnis, dass es — mit Ausnahme von einigen wenigen, und auch da nicht mit Sicherheit erkennbaren Fällen — nicht möglich sei, diese Konstanten bei zweifarbigen Indikatoren auf optischem Wege zu bestimmen.

Ich bin dagegen schon früher zu dem Ergebnis gekommen[2]), dass die Hantzschschen Umlagerungskonstanten für den Physikochemiker dann und nur dann in Erscheinung treten und für ihn bestimmbar sind, wenn man optische Beobachtungsmethoden zur Hilfe nimmt. Dann aber ist die Bestimmung immer möglich, wenn nicht gerade der optische Beobachtungsfehler gegenüber den zu beobachtenden Werten zu gross wird.

Im Einvernehmen und Einverständnis mit Herrn Prof. Wegscheider teile ich zu dieser Frage über die physikalische Chemie der Chromoisomeren folgendes mit:

Wegscheider kommt (S. 677 Formel 77) unter Einführung der Werte, die die Absorption von monochromatischem Licht in extrem

---

[1]) Wegscheider, Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 641 ff. (1915). — Hierbei werden auch die seinerzeit von mir zu dieser Frage aufgestellten Relationen in bezug auf den Umfang ihrer Anwendungsmöglichkeiten einer — wie auch gleich von mir festgestellt sei — korrekten Kritik unterzogen.

[2]) Hüttig, Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 172 ff. (1914). — Hauptsächlich Bezug genommen ist auf Fussnote S. 173. Hierbei sei ein dort untergelaufener Druckfehler berichtigt: In der 10. Zeile von unten hat die Formel für k_3 richtig zu lauten: $k_3 = \frac{[H^{\cdot}][R_1']}{[HR_1]}$.

saurer Indikatorlösung einerseits und extrem alkalischer Lösung andererseits bestimmen (unter dem Zeichen μ_s bzw. μ_a[1]) zusammengefasst), zu dem wichtigen Ergebnis, dass die Absorption durch den in einer Lösung von beliebiger Acidität gelösten Indikator von μ_s, μ_a, der Wasserstoffionenkonzentration ($= c_5$) und einer einzigen Konstanten K, der sogenannten scheinbaren Dissoziationskonstante abhängig ist; demnach ist auf dieser Grundlage eine Berechnung der 3 Gleichgewichtskonstanten K_1, K_2 und K_3 für den allgemeinsten Fall nicht möglich. Von diesem Gesichtspunkt ist wohl auch ein Teil der Ausführungen auf S. 659f. geleitet.

Es ist jedoch wohl nicht ganz unwesentlich, dass in allgemeinerer Form betrachtet alle 3 Gleichgewichtskonstanten aus optischen Messungen wenigstens im Prinzip gegeben sind. (μ_s und μ_a enthalten ja implicite die Konstanten K_1, K_2, K_3, siehe Formeln 73 und 74 S. 677.) Es genügt, wenn ich der Reihe nach verschiedene abgewogene Mengen des Indikators je im gleichen Volumen Flüssigkeit auflöse und diese Lösungen, wenn möglich nicht nur in einer, sondern in mehreren Regionen spektroskopisch untersuche. Diese der Reihe nach in etwa 1 l aufgelösten Gesamtkonzentrationen des Indikators seien in Grammolekülen ausgedrückt gleich C', C'', C''' usw. Wir wollen ferner, um gleich den ungünstigsten Fall zu fassen, annehmen, dass die Werte $\frac{L}{L_0}$ nicht experimentell feststellbar sind, sondern dass sich die im Nachfolgenden für d angegebenen Werte auf eine Schichtendicke beziehen, für die $\frac{L}{L_0}$ immer denselben untereinander gleichen, im übrigen aber unbekannten Wert ergeben; so wie er sich also als Stellen gleicher Schwärzung auf der photographischen Platte ergibt. Für die unmittelbar folgenden Beziehungen bei monochromatischem Licht ist die Kenntnis der jeweiligen Wasserstoffionenkonzentration vorausgesetzt.

Betrachten wir zunächst die Ergebnisse für C' und C''. Es ist hier

$$(1)\quad x_1(c_1' + c_3')d' + x_2(c_2' + c_4')d' = x_1(c_1'' + c_3'')d'' + x_2(c_2'' + c_4'')d''$$

$$(2)\quad c_1' + c_2' + c_3' + c_4' = C' \qquad (3)\quad c_1 + c_2 + c_3 + c_4 = C''$$

$$(4)\quad \frac{c_3' \cdot c_5'}{c_1'} = K_1 \qquad (5)\quad \frac{c_4' \cdot c_5'}{c_2'} = K_2 \qquad (6)\quad \frac{c_2'}{c_1'} = K_3$$

$$(7)\quad \frac{c_3'' \cdot c_5''}{c_1''} = K_1 \qquad (8)\quad \frac{c_4'' \cdot c_5''}{c_2''} = K_2 \qquad (9)\quad \frac{c_2''}{c_1''} = K_3.$$

---

[1]) Nachfolgend die Wegscheidersche Bezeichnungsweise.

Dies sind bisher 9 Gleichungen mit 13 Unbekannten (nämlich $\varkappa_1$, $\varkappa_2$, c'_1, c'_2, c'_3, c'_4, c''_1, c''_2, c''_3, c''_4, K_1, K_2, K_3).

Durch Hinzunahme der analogen Gleichungen für C''' kommen hinzu die Unbekannten c'''_1, c'''_2, c'''_3 und c'''_4 und die Gleichungen analog beschaffen wie (1), (2), (4), (5), (6). Also zusammen mit den vorigen sind dies 14 Gleichungen mit 17 Unbekannten. Man sieht sofort ein, dass man noch der optischen Untersuchung dreier weiterer Konzentrationen benötigt, um auf 29 Gleichungen mit ebensoviel Unbekannten zu gelangen, wodurch — und das ist das wesentliche — wenigstens in der Theorie die Werte K_1, K_2, K_3 bestimmbar werden.

Man kann diese Grundlage auch so aufstellen, dass man die Untersuchungen nicht nur in einer Spektralregion, sondern für jede Konzentration in zwei oder mehreren untersucht. Auf dieser Grundlage kann man sogar auf die Kenntnis der Wasserstoffionenkonzentration verzichten. Von einer Mitteilung der Einzelheiten kann ich absehen.

Ich bin Herrn Prof. R. Wegscheider zu grossem Danke verpflichtet, dass er mir nachfolgende Ausführungen zukommen liess, die u. a. auch obigen Ansatz in eine übersichtlichere und handlichere Form bringen, indem daraus die c-Werte eliminiert werden. Herr Prof. Wegscheider sagt:

„Setzt man

$$N = K_1 + K_2 K_3 + c_5(1 + K_3),$$

so hat man

$$c_1 = c_5 \cdot \frac{J}{N}, \quad c_2 = K_3 c_5 \cdot \frac{J}{N}, \quad c_3 = K_1 \frac{J}{N}, \quad c_4 = K_2 K_3 \frac{J}{N}\text{ [1]}.$$

Dann wird

$$J\mu d = \frac{Jd}{N}[\varkappa_1(c_5 + K_1) + \varkappa_2 K_3 (c_5 + K_2)].$$

Man hat daher die 5 Unbekannten $\varkappa_1$, $\varkappa_2$, K_1, K_2, K_3 und braucht daher 5 Gleichungen von der Form $J\mu d = J'\mu' d'$ bzw. 6 Bestimmungen an verschiedenen Lösungen. Zugleich wird aus dieser Form ersichtlich, dass die Bestimmungen bei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen gemachtwerden müssen, also nicht etwa bei verschiedenen Indikatorkonzentrationen in derselben Pufferlösung. Sind 2 Bestimmungen bei gleichem c_5 ausgeführt, so fällt aus der betreffenden Gleichung die grosse Klammer und das zugehörige N heraus und

[1] Bedeutung von J siehe Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 647 (1915).

es bleibt einfach $J'd' = J''d''$, also eine Gleichung, in der die gesuchten Grössen nicht vorkommen. Wenn man nicht gleiche $\frac{L}{L_0}$ herstellt, sondern $\frac{L}{L_0}$ misst, so hat man Gleichungen von der Form

$$J\mu d = \ln\left(\frac{L_0}{L}\right) = A,$$

wo A durch den Versuch gegeben ist. Man braucht ebenfalls 5 Gleichungen, die man aber durch die Untersuchung von nur 5 Lösungen mit verschiedenem c_5 gewinnt.

Man kann auch bei bekanntem c_5 durch Vermehrung der Zahl der untersuchten Lichtarten die Zahl der untersuchten Lösungen vermindern. Bestimmt man A, so hat man bei n Lösungen und ν Lichtarten $n\nu$ Gleichungen. Die Unbekannten sind 3 Gleichgewichtskonstanten und 2ν Absorptionskonstanten. Es muss also sein $n\nu = 3 + 2\nu$. Dementsprechend kommt man mit 3 Lösungen aus, wenn man an ihnen 3 Lichtarten untersucht. Eine weitere Vermehrung der Lichtarten vermindert die Zahl der erforderlichen Lösungen nicht.

In gleicher Weise kann man auch den Fall behandeln, dass die c_5 unbekannt sind. Zu der früher angegebenen Zahl von Unbekannten kommen dann noch n Wasserstoffionenkonzentrationen. Man hat daher $n\nu = 3 + 2\nu + n$. Dementsprechend sind erforderlich die Untersuchung von 2 Lichtarten an 7 Lösungen oder von 6 Lichtarten an 3 Lösungen. Mit weniger als 2 Lichtarten oder 3 Lösungen ist die Aufgabe nicht lösbar. Die Forderung, dass sich die Lösungen durch den Wasserstoffionengehalt unterscheiden müssen, bleibt in allen Fällen aufrecht. Ermittelt man nicht die Werte von A, sondern die d-Werte, für die bei einer bestimmten Lichtart die A-Werte gleich werden, so vermehrt sich die Zahl der erforderlichen Lösungen um eine.

Wenn die Bedingungsgleichungen auf gebrochene n oder ν führen, so heisst das, dass nicht in allen Lösungen alle Lichtarten untersucht werden müssen. Dann ist der Ansatz in folgender Weise zu machen: Es sei ν' die Zahl der Lichtarten die an einer Lösung untersucht werden, P die Gesamtzahl der verwendeten Lichtarten. Wird A bestimmt, so ist die Zahl der Gleichungen $\Sigma\nu'$, die Zahl der Unbekannten $3 + 2P + n$, wenn die Wasserstoffionenkonzentrationen unbekannt sind; andernfalls fällt n weg. Bei Anwendung bekannter Wasserstoffionenkonzentrationen und 2 Lichtarten stellt sich die Sache so: Die Rechnung nach der früheren Formel würde $n = 3{\cdot}5$ geben. Man sieht daraus, dass 3 Lösungen nicht ausreichen. Da die Zahl der

Unbekannten 7 ist, hat man an 4 Lösungen 7 Bestimmungen zu machen, also an 3 Lösungen beide an der 4. nur eine Lichtart zu untersuchen." — —

Demnach erklärt sich wohl der gleich eingangs erwähnte Widerspruch in den Ergebnissen beider Arbeiten, der zu dieser Notiz Anlass gab. Herr Prof. Wegscheider fasst das gleich zu Beginn seiner Rückäusserung dahin zusammen:

„Ich habe bei dem Wort „optische Messungen" auf S. 677 und 678 meiner Abhandlung nur an die Bestimmung einzelner Absorptionsverhältnisse μ gedacht; aus Einzelbestimmungen kann man in der Tat nur die scheinbare Dissoziationskonstante ableiten; wohl aber kann die Verbindung mehrerer Absorptionsmessungen mit den Konzentrationsmessungen zu einer Bestimmung der wirklichen Gleichgewichtskonstanten führen. Eine Verbindung von Absorptions- und Konzentrationsmessungen muss man als eine optische Methode anerkennen, zumal μ überhaupt nicht ohne eine Konzentrationsmessung angegeben werden kann, da der Versuch das Produkt μJ liefert. Meine Bemerkungen auf S. 677 und 678 oben sind daher dahin abzuändern, dass die wirklichen Gleichgewichtskonstanten nicht aus einzelnen optischen Messungen ermittelt werden können, wie dies der Fall wäre, wenn ein nicht umlagerungsfähiger Farbstoff im dissoziierten und undissoziierten Zustand verschieden gefärbt wäre, sondern nur durch Ermittlung des Zusammenhanges zwischen Absorptionsverhältnissen und Konzentrationen. In der Tat beruhen auch meine Gleichungen 36 und 56 gerade auf letzterem Prinzip, welches Hüttig nunmehr bei seiner auf den Gleichungen $J\mu d = J'\mu' d'$ beruhenden Methode bewusst angewendet hat."

Clausthal im Harz.

Die Metastabilität des „Internationalen Westonelements" und dessen Unbrauchbarkeit als Spannungsnormale.

Von

Ernst Cohen und A. L. Th. Moesveld.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 5. 20.)

1. Laut Beschluss der „International Conference on electrical Units and Standards", im Jahre 1908 zu London gehalten, besteht die negative Elektrode des Westonelements, welche als internationale Normale der elektromotorischen Kraft angenommen wird, aus einem Kadmiumamalgam, das 12·5 Gewichtsteile Kadmium pro 100 Gewichtsteile Amalgam enthält. Das Element soll stets einen Überschuss an festem $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ enthalten und nach dem von der Conference gegebenen Schema zusammengestellt werden[1].

Als Temperaturformel wird die Gleichung empfohlen, welche F. A. Wolff (Bureau of Standards, Washington D. C.) aus seinen Messungen an Elementen mit 12·5 gewichtsprozentigem Amalgam ableitete[2]. Dieselbe lautet:

$$\left. \begin{aligned} E_t = E_{20} - 0{\cdot}0000406\,(t-20) - 0{\cdot}00000095\,(t-20)^2 \\ + 0{\cdot}00000001\,(t-20)^3 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Im Anschluss an die in Washington 1910 erhaltenen Resultate gilt vom 1. Januar 1911 an für E_{20} der Wert 1·0183 Volt. Die Temperaturformel gilt zwischen 0 und 40° C.

---

[1]) Report, London 1908, Darling and Son. Auszug: Elektrotechn. Zeitschr. 30, 344 (1909). W. Jaeger, Elektrische Messtechnik, Leipzig 1917. S. 128.

[2]) Bulletin of the Bureau of Standards 5, 309 (1908).

2. Da infolge obengenannter Beschlüsse ein Wert, der in unserem elektrischen Massystem eine so wichtige Rolle spielt, festgelegt wurde, und die „Conference" gleichfalls die Vorschriften gegeben hat, nach welchen ein jeder sich eine scharf definierte Normale der E. K. darstellen könnte, erhebt sich die Frage, ob das nach jenen Vorschriften zusammengesetzte Element tatsächlich das Zutrauen verdient, welches die internationale Kommission demselben zuerkennt. Im Nachstehenden werden wir den Nachweis führen, dass das von der internationalen Kommission empfohlene Westonnormalelement (mit 12·5 gewichtsprozentigem Kadmiumamalgam) bei den gewöhnlichen Temperaturen, bei denen es benutzt wird, ein metastabiles Element ist, das sich spontan in den stabilen Zustand umwandeln kann. Dabei treten Änderungen der E. K. ein, die etwa 6 Millivolt bei 0° C. erreichen können. Da sowohl sofort beim Zusammensetzen des Elements, wie auch wenn dasselbe sich selbst überlassen wird, die Stabilisierung eintreten kann, ist dieses Element als Normale unbrauchbar.

Zur Beruhigung sei hier bemerkt, dass sich c. p. durch Ersetzen des genannten Amalgams durch ein solches, welches 8 Gewichtsprozent Kadmium enthält, ein Element herstellen lässt, das zwischen 0 und 40° C. in jeder Hinsicht den strengsten Anforderungen genügt, die an eine Normale zu stellen sind, während für ein solches Element im genannten Temperaturintervall die Formel (1) gültig ist.

3. Stellt man sich auf den Standpunkt, dass man an ein Normalelement die Forderung zu stellen hat, dass es chemisch gut und eindeutig definiert ist, damit es sich jederzeit mit Sicherheit reproduzieren lässt, sowie dass es zeitlich konstant ist[1]), dann ergibt sich, dass das internationale Westonelement auch nicht einer einzigen dieser Anforderungen Genüge leistet.

Die folgenden Tatsachen belegen zunächst in sehr frappanter Weise, dass das genannte Element sich nicht jederzeit mit Sicherheit reproduzieren lässt: 12 Normalelemente mit 12·5 gewichtsprozentigem Amalgam, von Ernst Cohen und Helderman nach der Vorschrift[2]) hergestellt, wurden bei verschiedenen Temperaturen auf ihre E. K. untersucht. Dabei befanden sich dieselben in Thermostaten, die während 6—11 Tagen innerhalb 0·02° konstant gehalten wurden.

Die Resultate der Messungen sind in den Tabellen 1—4 zusammengefasst.

---

[1]) Siehe z. B. W. Jaeger, Elektrische Messtechnik, Leipzig 1917. S. 139.

[2]) Vgl. über die Technik der Messungen. Helderman, Dissertation, Utrecht 1915.

Während also bei 25° C. sämtliche Ketten die nämliche E. K. aufweisen (1·01810 Volt), verhalten sich die Elemente 11 u. 12 bei 20°, 15° und 0° ganz abweichend. Bei der letztgenannten Temperatur weichen dieselben selbst nicht weniger als etwa 6 Millivolt vom Werte der übrigen ab. Werden 11 und 12 wieder auf 25° gebracht, so kommt die Differenz zum Verschwinden.

Wir finden hier also ganz das nämliche Bild wieder, wie bei Westonelementen, die einen Amalgampol von 14·3 gewichtsprozentigem Kadmiumamalgam enthalten und für die bereits vor 20 Jahren der eine von uns nachwies[1]), dass dieselben unterhalb 23° C. metastabil sind. Es war denn auch gerade das Verhalten dieser Ketten, das seinerzeit ein systematisches Studium des elektromotorischen Verhaltens von Kadmiumamalgamen verschiedener Zusammensetzung veranlasste[2]).

Ungeachtet der Tatsache, dass sowohl diese Untersuchung, wie mehrere andere[3]), die sich bei derselben anschlossen, zur Kenntnis von denjenigen Forschern gelangte, die sich an der Wahl des internationalen Westonelements beteiligten, haben dieselben die Konsequenzen jener Studien nicht genügend ausgenützt und dies ist denn auch wohl die Ursache, dass eine galvanische Kombination als Normale empfohlen wurde, die, wie sich aus den soeben angeführten Beobachtungen ergibt, bei den Temperaturen, bei denen dieselbe meist benutzt wird, sich im metastabilen Zustande befindet, sich eventuell spontan stabilisiert, was von einer bedeutenden Änderung der E. K. begleitet wird.

4. Wir werden sogleich die Gelegenheit finden, nachzuweisen, dass wir hier tatsächlich, wie bei den Westonelementen mit 14·3 gewichtsprozentigem Amalgam, Elementen, die heute allgemein als Normalien als unbrauchbar betrachtet werden, einem metastabilen Zustande gegenüberstehen. Dass diese letztgenannten unterhalb 23° C. metastabil sind, sei hier nochmals nachdrücklich betont, da die Auffassung zu bestehen scheint, als hätte Cohen diesen vor 20 Jahren aus seinen Versuchen gezogenen Schluss zurückgezogen, im Zusammenhang mit einer seitens des Herrn Dr. W. Böttger in Leipzig damals gemachten Bemerkung[4]).

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 621 (1900).

[2]) H. C. Bijl, Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 641 (1902).

[3]) C. H. Wind, Verslagen Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam, 23./2. 1901. F. E. Smith, National physical Laboratory, Collected Researches **6**, 137 (1910). Ernst Cohen und H. R. Kruyt, Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 359 (1909); **72**, 38, 84 (1910).

[4]) Proceedings Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam, Meeting of Saturday Nov. 24th 1900, S. 380.

Tabelle 1.

Temperatur 25·0° C. Amalgam 12·5 Gewichtsprozent.

Datum	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sept. 10	1·01812	1·01812	1·01810	1·01810	1·01810	1·01812	1·01809	1·01809	1·01809	1·01809	1·01810	1·01810
„ 11	1·01810	1·01810	1·01810	1·01812	1·01810	1·01810	1·01810	1·01810	1·01810	1·01810	1·01810	1·01810
„ 12	1·01810	1·01810	1·01810	1·01810	1·01810	1·01810	1·01810	1·01810	1·01810	1·01810	1·01811	1·01808
„ 14	1·01808	1·01810	1·01810	1·01810	1·01810	1·01810	1·01810	1·01810	1·01810	1·01810	1·01810	1·01815
„ 15	1·01810	1·01812	1·01812	1·01810	1·01812	1·01810	1·01810	1·01810	1·01810	1·01810	1·01814	1·01810
„ 16	1·01810	1·01810	1·01810	1·01810	1·01808	1·01810	1·01810	1·01810	1·01810	1·01810	1·01812	1·01812
„ 17	1·01812	1·01812	1·01810	1·01810	1·01812	1·01810	1·01810	1·01810	1·01810	1·01812	1·01812	1·01810
„ 18	1·01812	1·01812	1·01812	1·01810	1·01812	1·01810	1·01810	1·01810	1·01808	1·01808	1·01810	1·01808
„ 19	1·01811	1·01811	1·01811	1·01811	1·01810	1·01811	1·01811	1·01811	1·01811	1·01810	1·01811	1·01810
„ 21	1·01808	1·01808	1·01808	1·01808	1·01810	1·01808	1·01808	1·01808	1·01808	1·01810	1·01810	1·01812

Tabelle 2.

Temperatur 20·0° C. Amalgam 12·5 Gewichtsprozent.

Datum	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sept. 24	—	—	1·01838	1·01838	1·01838	1·01838	1·01838	1·01838	1·01838	1·01838	1·01860	1·01882
„ 26	—	—	1·01833	1·01833	1·01834	1·01833	1·01833	1·01833	1·01834	1·01834	1·01877	1·01882
„ 28	—	—	1·01833	1·01831	1·01831	1·01831	1·01831	1·01831	1·01833	1·01831	1·01862	1·01881
„ 29	—	—	1·01831	1·01831	1·01833	1·01831	1·01831	1·01831	1·01831	1·01831	1·01861	1·01886
„ 30	—	—	1·01835	1·01833	1·01833	1·01833	1·01831	1·01833	1·01831	1·01833	1·01859	1·01886
Okt. 1	—	—	1·01835	1·01838	1·01838	1·01838	1·01838	1·01838	1·01838	1·01838	1·01860	1·01892

Tabelle 3.

Tabelle 3.

Temperatur 15·0° C. Amalgam 12·5 Gewichtsprozent.

Datum	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Okt. 21	—	—	1·01853	1·01853	1·01853	1·01851	1·01851	1·01851	1·01851	1·01851	1·02007	1·02041
„ 22	—	—	1·01847	1·01846	1·01846	1·01846	1·01846	1·01846	1·01846	1·01844	1·02003	1·02027
„ 23	—	—	1·01847	1·01847	1·01849	1·01847	1·01847	1·01847	1·01847	1·01848	1·02041	1·02063
„ 24	—	—	1·01847	1·01847	1·01847	1·01847	1·01845	1·01847	1·01847	1·01847	1·02003	1·02035
„ 26	—	—	1·01847	1·01847	1·01847	1·01847	1·01847	1·01846	1·01847	1·01847	1·01997	1·02031
„ 27	—	—	1·01845	1·01845	1·01845	1·01845	1·01845	1·01845	1·01845	1·01845	1·02026	1·02053
„ 28	—	—	1·01845	1·01845	1·01845	1·01845	1·01845	1·01845	1·01845	1·01845	1·02023	1·02042

Tabelle 4.

Temperatur 0·0° C. Amalgam 12·5 Gewichtsprozent.

Datum	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Nov. 5	—	—	1·01870	1·01870	1·01870	1·01870	1·01868	1·01868	1·01868	1·01868	1·02438	1·02477
„ 6	—	—	1·01870	1·01868	1·01872	1·01870	1·01868	1·01868	1·01868	1·01868	1·02419	1·02421
„ 7	—	—	1·01864	1·01864	1·01864	1·01862	1·01862	1·01864	1·01862	1·01861	1·02407	1·02447
„ 9	—	—	1·01870	1·01870	1·01868	1·01870	1·01870	1·01868	1·01868	1·01870	1·02411	1·02447
„ 10	—	—	1·01873	1·01873	1·01871	1·01873	1·01875	1·01875	1·01871	1·01871	1·02420	1·02457
„ 11	—	—	1·01869	1·01871	1·01871	1·01871	1·01871	1·01869	1·01869	1·01869	1·02425	1·02463
Nov. 12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1·01812	1·01810
											25·0° C.	

Um jedes Missverständnis nach dieser Richtung zu heben, sei hier die damals erörterte Frage ausführlicher behandelt.

Cohen hatte festgestellt, dass sich bei der Herstellung von Ketten, die nach folgendem Schema zusammengesetzt sind:

Cd	Verdünnte Kadmiumsulfatlösung beliebiger Konzentration	*Cd*-Amalgam 14·3 Gewichsprozente

unter scheinbar identischen Verhältnissen zwei Arten von Elementen bilden können.

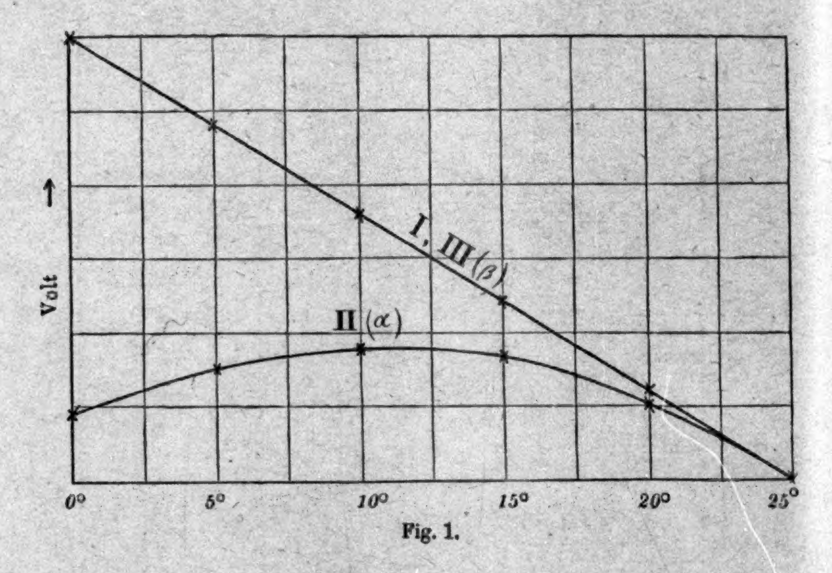


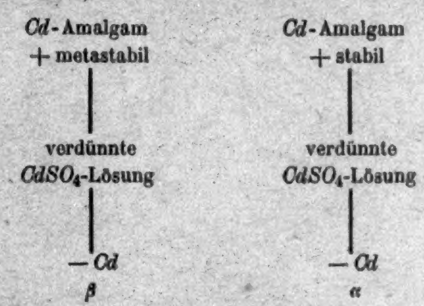
Fig. 1.

Zwei Exemplare der ersten Art (I. und III.) hatten bei 0° C. eine E. K. 0·0558 Volt, während die E. K. eines Exemplars der zweiten bei jener Temperatur 0·0509 Volt war. Erwärmte man beide Arten, so hatten dieselben von 23° C. an die nämliche E. K., deren Wert bei 25° C. 0·0499 Volt betrug.

Fig. 1 gibt eine graphische Darstellung der E. K. als Temperaturfunktion. Ferner wurde festgestellt, dass das 14·3 gewichtsprozentige Amalgam im Dilatometer bei 0° C. eine Kontraktion aufweist, bei jener Temperatur somit nicht sofort im Gleichgewicht ist. Aus jenen Beobachtungen wurde der Schluss gezogen, dass das in den Ketten I und III sich befindliche 14·3 gewichtsprozentige Amalgam unterhalb 23° C. in einer metastabilen Modifikation vorhanden ist. Man beachte

indes, dass in einer Fussnote der genannten Abhandlung[1]) folgende Bemerkung gemacht wurde: „Die Bezeichnung ‚Modifikation' ist hier nur eine vorläufige. Die nähere Untersuchung wird uns darüber belehren müssen, welche Umwandlungen in dem Amalgam stattfinden". Die hier angedeutete Untersuchung wurde dann später von H. C. Bijl[2]) unter Leitung von Bakhuis Roozeboom und Ernst Cohen ausgeführt. Bevor die betreffende Veröffentlichung erschienen war, bemerkte W. Böttger in einem Schreiben an Cohen, dass die Auffassung, das Amalgam in den Elementen I und III sei metastabil, unrichtig wäre. Seine Beweisführung war dabei folgende:

Schaltet man zwei Elemente β (I. bzw. III.) und α (II.) gegeneinander (siehe folgendes Schema) und macht man die Voraussetzung, dass die



E. K. der Kette, welche das metastabile Amalgam enthält (β), grösser ist als die der anderen (α) (bei einer Temperatur unterhalb 23° C.), so wird sich, da in den beiden Elementen, jedes für sich genommen, die Amalgamelektrode den positiven Pol bildet, beim Durchgang des Stromes Kadmium auf der Kadmiumelektrode in α niederschlagen. Es würde dann stabiles Amalgam in α in Lösung gehen, während in β metallisches Kadmium in Lösung gehen würde unter Bildung von metastabilem Amalgam. Das Ergebnis wäre dann, dass sich (unterhalb 23° C.) infolge des elektrischen Vorganges metastabiles Amalgam auf Kosten des stabilen bilden würde, und dies ist, nach bekannten Prinzipien, nicht möglich.

Diesem Resultate steht nun aber dasjenige gegenüber, welches auf dilatometrischem Wege erhalten wurde und welches ergab, dass das Amalgam in den Ketten I und III (β), das nach dem soeben Gesagten stabil wäre, sich bei 0° C. nicht im Gleichgewicht befindet. Anlässlich dieses Widerspruches bemerkte Cohen denn auch: ich kann

[1]) Proceedings Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam, Meeting of Saturday June 30, 1900, S. 217.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 41, 641 (1902).

heute diese sich scheinbar widersprechenden Ergebnisse nicht miteinander in Übereinstimmung bringen, aber ich hoffe, dass die Untersuchungen von Bijl über das Verhalten der Kadmiumamalgame hier Licht bringen werden.

Der oben genannte Widerspruch wird noch stärker auf Grund einer zweiten Bemerkung von Böttger: „Falls unsere Kette II (α) metastabiles Amalgam als positive Elektrode enthielte, so würde ein Westonelement mit diesem Amalgam als negative Elektrode hergestellt (Kette IIa), bei einer Temperatur unterhalb 23° C. eine E. K. aufweisen müssen, die geringer wäre als die von Westonelementen, welche das stabile Amalgam der Ketten I und III (β) Ketten Ia und IIIa, enthalten. Dies ist nun aber keineswegs der Fall, denn bei 0° C. wurde gefunden:

E. K. von IIa = 1·0231 Volt
Ia und IIIa = 1·0197 „

Angesichts dieser Tatsachen schloss Cohen seine Mitteilung denn auch mit folgenden Worten: „Auf Grund dieser Widersprüche möchte ich weitere Schlüsse über die Brauchbarkeit des Westonelements auf später verschieben". Offenbar hat man hieraus den Schluss gezogen[1]), dass der Ausspruch über die Metastabilität des Westonelements mit 14·3 gewichtsprozentigem Amalgam und dessen Unbrauchbarkeit als Normale der E. K. zurückgezogen wurde; dies konnte indes nicht der Fall sein, da die betreffenden Untersuchungen über das Verhalten der Kadmiumamalgame damals noch nicht zu Ende geführt waren. Wir werden denn auch weiter unten sehen, dass jene Studie das Ergebnis lieferte, dass die Böttgersche Auffassung auf einem, zu jener Zeit motivierten Missverständnis beruht, welches erst durch die genannte Untersuchung des Amalgams aufgehellt werden konnte.

5. Die Ergebnisse der Bijlschen Studie, über die sich F. E. Smith[2]) (National physical Laboratory, Teddington) im Jahre 1910 folgenderweise äusserte: „The research of Bijl was especially complete, and its value appears to have been overlooked in much of the recent work on the standard cell"[3]), lässt sich, soweit es die Amalgame betrifft, die uns hier interessieren, am bequemsten an Hand der Fig. 2 überblicken, der Schmelzfigur von Amalgamen, welche 0—25 Gewichtsprozente Kadmium enthalten.

---

[1]) W. Jaeger, Zentralbl. f. Akkum.- u. Elementenk. 1/2 (1901). Zitat n. Sep.-Abdr.
[2]) National physical Laboratory, Collected Researches 6, 137 (1910).
[3]) Der Sperrdruck rührt von uns her. C. und M.

Die Fig. 2 sagt aus, dass, falls man z. B. ein homogen flüssiges Amalgam von 12·5 Gewichtsprozenten, dessen Zusammensetzung bei 65° durch A dargestellt wird, abkühlt, dieses Amalgam sich bei 60° in ein heterogenes System (flüssig-fest) umzuwandeln beginnt, dessen Zusammensetzung durch die Punkte C und D dargestellt wird. Kühlt

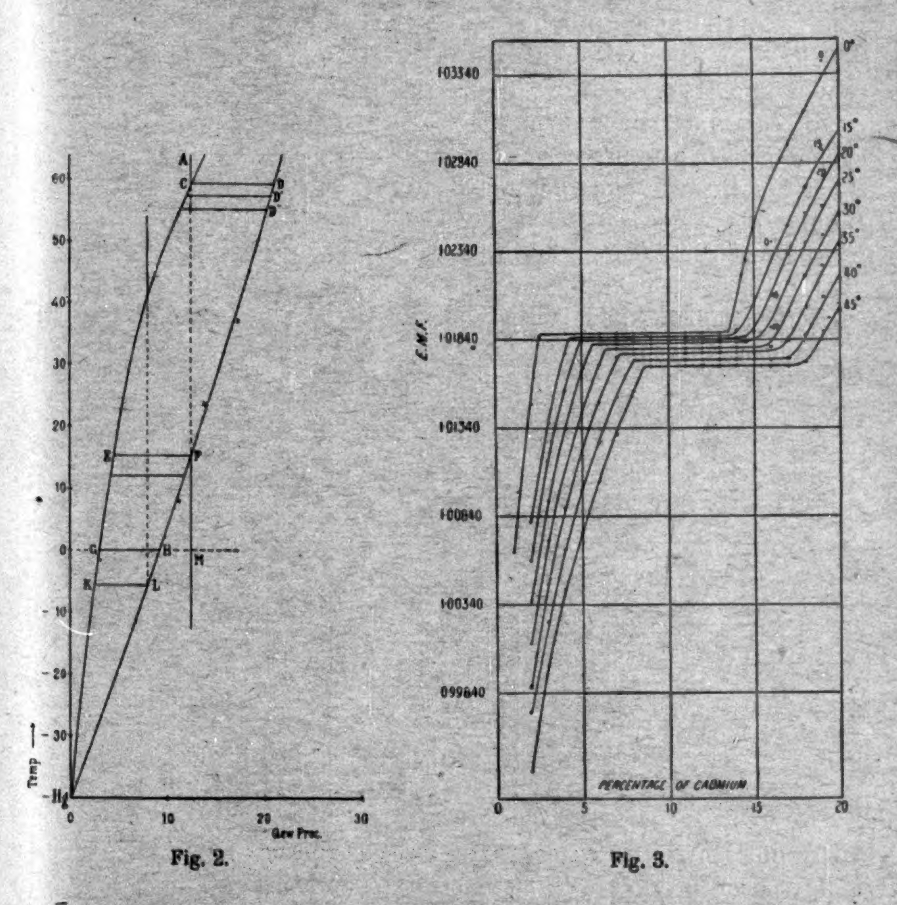


Fig. 2. Fig. 3.

man weiter ab, so würde, falls die Einstellung des inneren Gleichgewichts in dem festen Teil des Amalgams nicht der Verzögerung unterworfen wäre, bei der Temperatur, die dem Punkte F entspricht (etwa 12° C.) die letzte Spur flüssigen Amalgams, deren Zusammensetzung durch E angegeben wird, verschwinden; der feste Teil, der hiermit im Gleichgewicht ist, würde dann die Zusammensetzung haben, die durch F dargestellt wird.

Setzen wir das Abkühlen unterhalb der F entsprechenden Temperatur fort, so betreten wir das Gebiet der homogen festen Amalgame. Ein Westonelement mit 12·5 gewichtsprozentigem Amalgam enthält somit nur zwischen den Temperaturen, die C und F entsprechen (60° bis 12°) ein bei jenen Temperaturen stabiles Zweiphasenamalgam und hat somit nur innerhalb dieses Temperaturintervalls eine E. K., die als Temperaturfunktion einen scharf definierten Wert besitzt.

Für Amalgame anderer Gesamtzusammensetzung sind die genannten Temperaturgrenzen andere, wie sich ohne weiteres ergibt aus der Fig. 2 sowie auch aus Fig. 3, in der bei verschiedenen Temperaturen die E. K. von Westonelementen als Funktion des (Gewichts) Prozentgehaltes der darin vorhandenen Kadmiumamalgame dargestellt ist. Wir geben hier einige dieser Temperaturgrenzen, wie sie in Übereinstimmung mit den Ergebnissen Bijls, auch von F. E. Smith[1]) gefunden wurden.

Tabelle 5.

Gew. % *Cd* im Amalgam	Temperaturgrenzen in Grad C.	
	Niedrigste Temp.	Höchsttemperatur
3	niedriger als 0	3·4
4	„	12·7
5	„	21·1
6	„	27·7
7	„	34·6
8	„	41·0
9	„	46·0
10	„	51·0
11	etwa 0	56·0
12	8·7	60·0
12½	12·1	über 60
13	16·1	„ 60
14	24·0	„ 60
15	32·5	„ 60

Für ein Normalelement, das zwischen bestimmten Temperaturen als solches zur Verwendung gelangen soll, hat man demnach ein Amalgam mit einem solchen Kadmiumgehalt zu wählen, dass es in dem betreffenden Temperaturintervall stets ein stabiles Zweiphasensystem bleibt.

Da das 12·5 gewichtsprozentige Amalgam von 12·1° C. an dieser Anforderung nicht mehr genügt, falls das innere Gleichgewicht der Temperatur folgt, so wird bei der Verwendung des „Internationalen

[1]) National physical Laboratory, Collected Researches 6, 137 (1910).

Westonelements“ zwischen 0 und 40° stets die Möglichkeit bestehen, dass es ein Zweiphasensystem nicht enthält und infolgedessen spontan eine zu hohe E. K. annimmt. Die in § 3 beschriebenen Messungen, sowie die von F. E. Smith beweisen denn auch aufs schlagendste, dass dieser Fall tatsächlich in der Praxis vorkommt.

6. Stellt man die Frage, aus welchem Grunde man, obwohl obige Tatsachen seit langem bekannt und von Bijl, Ernst Cohen und Kruyt und auch seitens F. E. Smith nachdrücklich betont wurden, dennoch ein 12·5 gewichtsprozentiges Amalgam für das „Internationale Westonelement“ empfohlen hat, so liegt es wohl auf der Hand als solchen die Tatsache zu betrachten, dass diese Elemente am ausführlichsten seitens der Reichslaboratorien mehrerer Länder auf ihre E. K. untersucht wurden, indem man dort stets der Auffassung huldigte, Elementen gegenüberzustehen, die bei allen praktisch in Betracht kommenden Temperaturen stabile Systeme bilden. Diese Auffassung schien dem Tatbestande entsprechend, indem die Verzögerungserscheinungen bei der Stabilisierung des 12·5 gewichtsprozentigen Amalgams bei tieferen Temperaturen (den Temperaturen unterhalb denen, welche *F* entsprechen) so hartnäckig sein können, dass die Elemente ein Zweiphasenamalgam enthielten. Dieses ist dann aber metastabil, da es sich in ein einphasiges hätte umwandeln müssen. Die E. K. jener Elemente muss in diesem Falle derjenigen gleich sein von Elementen, die bei jenen Temperaturen ein stabiles Zweiphasenamalgam enthalten, z. B. bei Temperaturen bis etwas unterhalb 0° C. ein 8 gewichtsprozentiges Amalgam.

7. Dass das Amalgam mit 12·5 Gewichtsprozenten Kadmium sich auch unterhalb der Temperaturen, bei denen es stabil ist, elektromotorisch verhält, wie z. B. ein 8 gewichtsprozentiges Amalgam, ist von vornherein sehr wahrscheinlich; es ist eine Folge von dem Nichterreichen des inneren Gleichgewichts. Wir können dies an Hand der Fig. 2 dartun: Ein 12·5 gewichtsprozentiges homogenflüssiges Amalgam wird beim Abkühlen heterogen bei 60° C., dort lässt sich die Zusammensetzung des flüssigen Teiles durch *C* darstellen, die des festen, der sich damit im Gleichgewicht befindet, durch *D*. Das Amalgam geht von dem heterogenen Zustand in den homogenen über bei *F*, falls das innere Gleichgewicht in der festen Phase sich bei jeder Temperatur sofort einstellt. Bei *F* betreten wir das homogen feste Gebiet: von *F* an würde dann ein Einphasensystem auftreten. In der Kurve, die die E. K. als Temperaturfunktion darstellt, würde man dann bei der Temperatur, der *F* entspricht, einen Knick finden.

Tatsächlich aber verläuft der Vorgang anders, und zwar infolge der eintretenden Verzögerung im Erreichen der inneren Gleichgewichte (bzw. infolge des gänzlichen Ausbleibens des Gleichgewichts). Die erste Menge festen Amalgams, dessen Zusammensetzung D angibt, wird beim weiteren Abkühlen von einem Amalgam umhüllt werden, dessen Konzentration D' entspricht, später von einem solchen, dessen Konzentration D'' angibt, während die Amalgame D und D'' ihre Zusammensetzung nur wenig oder auch gar nicht ändern.

Ist man angelangt bei der Temperatur, der EF entspricht [beim 12·5 gewichtsprozentigen Amalgam ist dies (nach Tabelle 5) 12·1° C.], wo also die Gesamtkonzentration F ist, so ist noch eine grössere Menge des flüssigen Amalgams vorhanden, dessen Konzentration E entspricht, eine Menge, die unendlich gering sein müsste, falls das innere Gleichgewicht bei jeder Temperatur sofort erreicht würde. Ferner ist noch vorhanden eine sehr geringe Menge des festen Amalgams, dessen Konzentration F angibt (z. B. die zuletzt gebildete Menge), welche die Reihe fester Amalgame umhüllt, deren Zusammensetzung von den Punkten zwischen D und F angegeben wird.

Nun wird aber die E. K. des vorhandenen Amalgams bestimmt von dem flüssigen Teil (Zusammensetzung E) und eventuell von dem festen (Konzentration F); da letzteres aber mit ersterem sich im Gleichgewicht befindet, ist auch das elektrische Potential des flüssigen und des festen Teiles das nämliche. Da die Menge des flüssigen Amalgams (E) nicht unendlich gering ist, wird eine neue Temperaturabnahme dazu führen, dass neue Amalgame ($G - H$), ($K - L$) usw. auftreten, im allgemeinen die nämlichen Amalgame, die im stabilen Zustande sich bei jenen tieferen Temperaturen aus einem 8 gewichtsprozentigen Amalgam bilden würden. Bei diesen Temperaturen ist dementsprechend die E. K. des vorhandenen 12·5 gewichtsprozentigen Amalgams der des 8 gewichtsprozentigen gleich.

Ganz in Übereinstimmung hiermit haben denn auch die Untersuchungen von F. E. Smith[1]) und die von Ernst Cohen und Helderman (vgl. Tabelle 6—9 im Zusammenhang mit den Tabellen 1—4) ergeben, dass zwischen 0 und 25° C. die E. K. von Westonelementen mit 12·5 gewichtsprozentigem Amalgam genau dieselbe ist als die von Elementen, welche ein 8 gewichtsprozentiges Amalgam enthalten. Dies wird der Fall bleiben bis zu derjenigen Temperatur, bei der das 8 gewichtsprozentige Amalgam homogen-flüssig wird, d. i. bei 41° C.

[1]) National physical Laboratory, Collected Researches 6, 137 (1910). Tabelle 3 auf S. 147.

8. Da dieses Amalgam zwischen 41° C. und wenigen Graden unterhalb 0° stets stabil ist, das 12·5 gewichtsprozentige aber unterhalb 12° metastabil wird, so ist ersteres zu verwenden, falls man sich nicht der Gefahr aussetzen will, dass das 12·5 gewichtsprozentige Amalgam sich unterhalb jener Temperatur spontan zu stabilisieren beginnt, ein Vorgang, der von einer grossen Änderung der E. K. des Elements begleitet wird.

9. Dass man die Tragweite der Untersuchungen über die Kadmiumamalgame nicht genügend beachtet hat, ergibt sich wohl aus der Tatsache, das sich in dem Tätigkeitsbericht der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt vom Jahre 1910[1]) noch dieser Passus findet: „Es ist sogar nach neueren Beobachtungen von Cohen und F. E. Smith nicht ausgeschlossen, dass in Temperaturen unter 10—12° C. das 12·5prozentige Kadmiumamalgam „geringe“[2]) Störungen zeigen kann.

Dass es sich hier nicht um „geringe“ Störungen handelt (dieselben können mehrere Millivolt erreichen), liegt auf der Hand, wenn man überlegt, dass die Reproduzierbarkeit dieser Elemente weit unterhalb 0·1 Millivolt gesetzt wird.

10. Wir möchten hier nochmals nachdrücklich betonen, dass der Eichung der Westonelemente mit 12·5 gewichtsprozentigem Amalgam, wie diese seitens verschiedener Reichslaboratorien geschieht, Bedeutung nicht beizulegen ist. Dieselbe verbürgt in keiner Weise, so lange es Elemente gilt, die dieses Amalgam enthalten, dass Exemplare, die in einem bestimmten Moment untersucht und beglaubigt wurden, später zu jeder Zeit die E. K. aufweisen, die der Temperatur entspricht, bei der sie sich befinden. Sind nämlich diese Elemente nach der Untersuchung während einiger Zeit sich selbst überlassen gewesen, und ist dabei, wie es in unserem Klima unter normalen Verhältnissen fast immer der Fall sein wird, ihre Temperatur unter 12° C. gekommen, so liegt die Möglichkeit vor (und die Praxis zeigt, dass der Fall faktisch eintritt), dass gänzliche oder teilweise Stabilisierung des Amalgams eingetreten ist und damit eine grössere Änderung der E. K. Selbst wenn man in einem solchen Falle das betreffende Element bei Temperaturen oberhalb 12° C. benutzt, kann die genannte Abweichung noch während kürzerer oder längerer Zeit fortexistieren. Welchen Betrag sie erreicht und wie lange sie bestehen bleibt, wird abhängen von der (völlig unbekannten) thermischen Vorgeschichte des Elements, sowie von der Temperatur, bei der die Messung zur Ausführung kommt.

[1]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde 31, 148 (1911).

[2]) Sperrdruck von uns. C. und M.

Tabelle 6.

Temperatur 25·0° C. Amalgam 8 Gewichtsprozent.

Datum	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Sept. 10	1·01810	1·01812	1·01812	1·01812	1·01812	1·01812	1·01812	1·01812	1·01810	1·01810	1·01812	1·01812
„ 11	1·01810	1·01810	1·01810	1·01810	1·01810	1·01810	1·01810	1·01810	1·01807	1·01810	1·01810	1·01810
„ 12	1·01810	1·01810	1·01808	1·01808	1·01808	1·01810	1·01808	1·01810	1·01810	1·01810	1·01808	1·01808
„ 14	1·01810	1·01810	1·01810	1·01810	1·01812	1·01810	1·01809	1·01810	1·01810	1·01812	1·01810	1·01810
„ 15	1·01810	1·01810	1·01810	1·01810	1·01812	1·01810	1·01810	1·01810	1·01808	1·01810	1·01810	1·01810
„ 16	1·01812	1·01810	1·01810	1·01810	1·01812	1·01810	1·01810	1·01810	1·01810	1·01810	1·01810	1·01810
„ 17	1·01814	1·01806	1·01810	1·01810	1·01810	1·01808	1·01808	1·01808	1·01806	1·01808	1·01808	1·01808
„ 18	1·01810	1·01806	1·01806	1·01808	1·01808	1·01810	1·01810	1·01812	1·01810	1·01812	1·01812	1·01812
„ 19	1·01811	1·01808	1·01808	1·01808	1·01810	1·01808	1·01808	1·01810	1·01808	1·01808	1·01808	1·11808
„ 21	1·01810	1·01810	1·01812	1·01812	1·01814	1·01812	1·01812	1·01810	1·01810	1·01810	1·01812	1·01812

Tabelle 7.

Temperatur 20·0° C. Amalgam 8 Gewichtsprozent.

Datum	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Sept. 24	1·01842	1·01838	1·01834	1·01834	1·01839	1·01831	1·01838	1·01838	1·01838	1·01842	1·01838	1·01838
„ 26	1·01851	1·01833	1·01833	1·01833	1·01834	1·01834	1·01834	1·01834	1·01834	1·01836	1·01834	1·01834
„ 28	1·01849	1·01831	1·01831	1·01834	1·01834	1·01831	1·01831	1·01834	1·01831	1·01831	1·01831	1·01831
„ 29	1·01835	1·01833	1·01833	1·01835	1·01835	1·01835	1·01835	1·01835	1·01833	1·01835	1·01833	1·01833
„ 30	1·01837	1·01831	1·01831	1·01833	1·01833	1·01833	1·01833	1·01833	1·01833	1·01833	1·01833	1·01833
Okt. 1	1·01838	1·01829	1·01831	1·01831	1·01831	1·01831	1·01831	1·01831	1·01831	1·01833	1·01831	1·01833

Tabelle 8.

Temperatur 15·0° C. Amalgam 8 Gewichtsprozent.

Datum	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Okt. 21	1·01853	1·01851	1·01853	1·01853	1·01851	1·01851	1·01853	1·01853	1·01851	1·01853	1·01853	1·01851
„ 22	1·01847	1·01847	1·01847	1·01846	1·01846	1·01846	1·01847	1·01844	1·01847	1·01847	1·01847	1·01847
„ 23	1·01847	1·01847	1·01847	1·01847	1·01845	1·01847	1·01847	1·01847	1·01847	1·01845	1·01847	1·01847
„ 24	1·01847	1·01847	1·01846	1·01847	1·01847	1·01847	1·01847	1·01847	1·01847	1·01847	1·01847	1·01847
„ 26	1·01847	1·01847	1·01847	1·01847	1·01847	1·01847	1·01847	1·01846	1·01846	1·01846	1·01847	1·01847
„ 27	1·01845	1·01845	1·01845	1·01843	1·01845	1·01843	1·01845	1·01845	1·01843	1·01845	1·01845	1·01845
„ 28	1·01847	1·01845	1·01845	1·01845	1·01845	1·01845	1·01845	1·01845	1·01847	1·01845	1·01845	1·01845

Tabelle 9.

Temperatur 0·0° C. Amalgam 8 Gewichtsprozent.

Datum	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Nov. 5	—	1·01870	1·01868	1·01870	1·01870	1·01870	1·01870	1·01870	1·01870	1·01870	1·01868	1·01868
„ 6	—	1·01868	1·01865	1·01870	1·01870	1·01868	1·01868	1·01868	1·01868	1·01872	1·01870	1·01870
„ 7	—	1·01864	1·01864	1·01864	1·01864	1·01862	1·01864	1·01862	1·01864	1·01862	1·01864	1·01864
„ 9	—	1·01870	1·01870	1·01868	1·01868	1·01870	1·01868	1·01868	1·01870	1·01870	1·01870	1·01870
„ 10	—	1·01873	1·01871	1·01871	1·01871	1·01871	1·01871	1·01871	1·01871	1·01871	1·01871	1·01871
„ 11	—	1·01869	1·01869	1·01869	1·01869	1·01869	1·01871	1·01871	1·01871	1·01869	1·01871	1·01871

11. Ferner ist zu bedenken, dass der Wert eines scharf definierten Normalelements auch darin besteht, dass es sich jederzeit von einem jeden reproduzieren lässt. Auch ohne Kontrolle seitens eines Reichsinstituts, der übrigens, wie oben auseinander gesetzt wurde, Bedeutung nicht beizulegen ist, muss man vollkommen sicher sein, dass ein Westonelement, hergestellt nach bestimmten Vorschriften, stets die E. K. besitzt, die es bei der betreffenden Temperatur haben soll. Dies ist um so nötiger, als derjenige, welcher sich solch ein Element herstellt, dasselbe als Normale benutzt und Abweichungen in der E. K. sich nicht sofort entdecken lassen, so dass sämtliche Messungen, mittels einer solchen „Normale" ausgeführt, fehlerhaft sind. Nun hängt es aber bei Verwendung eines 12.5 gewichtsprozentigen Amalgams, wie die Untersuchungen von Bijl sowohl wie die von F. E. Smith ergaben, ganz von der Art und Weise ab, in der das Amalgam bei seiner Herstellung gekühlt wurde, ob das sich bildende System bei Temperaturen unterhalb 12° C. stabil oder metastabil ist. Wurde das Amalgam nach dem Zusammenschmelzen der Komponenten schnell abgekühlt, so erhält man, wie sich theoretisch vorhersagen lässt, ein Element mit höherer E. K. als wenn das Abkühlen sehr langsam stattfand. Wir betonen, dass die Ausdrücke „schnell" und „langsam" abkühlen unscharf sind; man hat eben den betreffenden Vorgang nicht in der Hand.

12. Sämtliche Schwierigkeiten lassen sich umgehen, falls man ein 8 gewichtsprozentiges Kadmiumamalgam verwendet, wie bereits von Ernst Cohen und H. R. Kruyt[1]) seinerzeit vorgeschlagen wurde. Dieselben haben gleichfalls den Nachweis geliefert, dass (mit Hinsicht auf die Fluidität dieses Amalgams) bei geeigneter Wahl des Gefässes, ein solches Element sich auf grosse Distanzen transportieren lässt, ohne dass irgendwelche Störung eintritt.

13. Wir wollen uns nunmehr nochmals mit der von Bijl ermittelten Schmelzfigur des Kadmiumamalgams beschäftigen, die durch F. E. Smiths Untersuchung bestätigt wurde. Diese Figur liefert uns die Lösung der (scheinbaren) Widersprüche, welche infolge Böttgers Ausführungen entstanden waren (vgl. § 4) und, die heute, nun das elektromotorische Verhalten der Kadmiumamalgame bekannt geworden ist, den wahren Sachverhalt nicht darstellen. Ein metastabiles Amalgam kann nämlich elektrisch positiv sein in bezug auf ein stabiles, unter Transport von Kadmium aus letzterem in das zuerstgenannte, falls

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 72, 38 (1914). Zeitschr. f. Elektrochemie 16, 720 (1910).

nämlich das metastabile Amalgam sich infolge dieses Transports stabilisiert. Böttger fasste seinerzeit den Vorgang so auf, als ob es sich um zwei Modifikationen eines bestimmten Metalles (Kadmium) handelte, wobei dann die metastabile Modifikation als positive Elektrode auf Kosten der stabilen zunehmen müsste, was natürlich nicht möglich wäre.

14. Folgendes sei zur Erläuterung angeführt: Wir wählen als Ausgangspunkt ein 12·5 gewichtsprozentiges Amalgam, dessen Zustand bei 0° C. durch den Punkt M (in Fig. 2) angegeben werde. Wir stehen hier also einem stabilen, festen Einphasensystem gegenüber. Dies bringen wir in eine Kadmiumsulfatlösung beliebiger Konzentration, in die wir gleichfalls eine Kadmiumelektrode tauchen. Die so gebildete Kette schalten wir bei 0° C. gegen eine zweite, die nach dem Schema: metastabiles 12·5 gewichtsprozentiges Kadmiumamalgam [dies ist ein fest-flüssiges Zweiphasensystem, dessen Zusammensetzung von den Punkten $G + H$ ($\rightarrow D$) in Fig. 2 dargestellt wird], Kadmiumsulfatlösung wie in der ersten Kette, Kadmiumelektrode, gebaut ist. Die Doppelkette sieht dann so aus:

Cd-Amalgam 12·5 Gew. % — $CdSO_4$-Lösung — *Cd*
(Stabil, fest, einphasig)
— +

gegen: *Cd* — $CdSO_4$-Lösung — *Cd*-Amalgam 12·5 Gew. %
(metastabil, fest-flüssig, zweiphasig)
— +

Das Symbol $G + H$ ($\rightarrow D$) bedeutet, dass die feste Phase infolge der bei der Bildung des Amalgams $G + H$ stattfindenden Verzögerung in der Einstellung des inneren Gleichgewichts bestehen kann aus einer kontinuierlichen Reihe von Amalgamen, deren Zusammensetzung sich durch Punkte darstellen lassen, die zwischen H und D liegen.

In der so gebildeten Kette ist das Amalgam $G + H$ ($\rightarrow D$) positiv in bezug auf das Amalgam M. Dies ergibt sich aus der Tatsache, dass Westonelemente mit 12·5 gewichtsprozentigem Amalgam, deren Stabilisierung im Gange ist (vgl. Tabellen 1 bis inkl. 4), einen Amalgampol haben, der in bezug auf den Quecksilberpol stärker negativ ist als solche Elemente, die c. p. ein metastabiles Zweiphasenamalgam enthalten. (In den Tabellen ist der absolute Wert der E. K. grösser bei den Elementen, deren Stabilisierung sich im Gange befindet, der Quecksilberpol ist der positive). Mit andern Worten dort, wo das Amalgam M sich befindet, geht *Cd* aus diesem Amalgam zur Kadmiumelektrode;

das Amalgam wird infolgedessen ärmer an Kadmium und seine Zusammensetzung bewegt sich in Fig. 2 in der Richtung des Punktes *H*. Auf der anderen Seite der Kette bewegt sich *Cd* von der Kadmiumelektrode zum metastabilen Zweiphasenamalgam, so dass die Phase, deren Zusammensetzung dem Punkte *H* entspricht, zunimmt auf Kosten derjenigen, deren Konzentration durch *G* angegeben wird. Dies wird so weitergehen, bis das Amalgam *G* verschwunden ist, und das Amalgam, dessen Zusammensetzung *H* entspricht, noch weiter seine Konzentration ändert in der Richtung nach *M*. Ist schliesslich die Stabilisierung vollständig, so haben die beiden Hälften unserer galvanischen Kombination gleiche Amalgampole: beide bilden dann ein Einphasensystem, dessen Zusammensetzung zwischen *H* und *M* liegt, falls nämlich eine genügende Menge des Amalgams in derjenigen Hälfte der Kette vorhanden war, die das stabile Einphasensystem enthielt.

15. Wir wollen uns schliesslich auch der Temperaturformel zuwenden, die seitens der „Conference" (vgl. § 1) für das „Internationale Westonelement" vorgeschlagen wurde und die zwischen 0 und 40° C. gültig sein soll. Tatsächlich gelten die nachstehenden Betrachtungen gleichfalls für die Formel, die die Physikalisch-Technische Reichsanstalt seinerzeit gab; diese soll indes, obwohl sie praktisch gleiche Werte liefert wie die von Wolff in Zukunft nicht mehr benutzt werden.

Da aus dem Vorangegangenen sich wiederum ergab, dass das 12·5 gewichtsprozentige Kadmiumamalgam unterhalb 12° C. in stabilem Zustande ein Einphasensystem sein müsste, müsste eine Temperaturformel, die zwischen 0 und 40° C. die E. K. des stabilen „Internationalen Westonelements" als Funktion der Temperatur beschreibt, dargestellt werden durch zwei kontinuierlich verlaufende Kurven, die mit einem Knick aneinanderschliessen bei der Temperatur, bei der, falls Verzögerungen nicht eintreten, das Zweiphasensystem sich in ein Einphasensystem umwandelt[1]). Eine einzelne kontinuierlich verlaufende Kurve, wie sie seitens des internationalen Komitees vorgeschlagen wurde, kann somit nicht die Temperaturformel des stabilen „Internationalen Westonelements" zwischen 0 und 40° C. darstellen.

Annähernd könnte dies der Fall sein, wenn besagter Knick ein wenig prägnanter wäre. Dies ist nun aber keineswegs der Fall, denn sowohl die Messungen von Bijl wie die von Ernst Cohen und Helderman (vgl. § 3) und die von F. E. Smith[2]) beweisen, dass der

[1]) Ernst Cohen und H. R. Kruyt, Zeitschr. f. physik. Chemie 72, 84 (1910).

[2]) National physical Laboratory, Collected Researches 6, 137 (1910). Speziell Tabelle 6 auf S. 153.

Unterschied zwischen der E. K. bei 0° C. von stabilen und metastabilen Westonelementen mit 12·5 gewichtsprozentigem Amalgam mehrere Millivolt beträgt. Da nun die Untersuchungen von Jaeger und Wachsmuth sowohl wie die von Wolff gezeigt haben, dass die E. K. des „Internationalen Westonelements“ sich durch die Temperaturformel beschreiben lässt, die seitens des internationalen Komitees vorgeschlagen wird, so ergibt sich hieraus, dass sowohl seitens der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt als in dem Bureau of Standards Westonelemente zur Untersuchung gelangten, die zwischen 0 und 12° C. metastabil geblieben sind. Dies ergibt sich auch daraus, dass die für diese Elemente in jenem Temperaturintervall gefundene E. K. vollkommen übereinstimmt mit derjenigen von stabilen 8 gewichtsprozentiges Amalgam enthaltenden Ketten, wie sie von Ernst Cohen und Helderman untersucht wurden (vgl. Tabelle 1—4 sowie 6—9). Mit andern Worten, die Kurve, welche nach dem Internationalen Komitee zwischen 0 und 40° C. die E. K. des „Internationalen Westonelements“ (mit 12·5 gewichtsprozentigem Amalgam) beschreibt, bezieht sich unterhalb 12° C. auf metastabile, oberhalb dieser Temperatur auf stabile Elemente.

Zusammenfassung.

1. Das „Internationale Westonelement“ mit 12·5 gewichtsprozentigem Kadmiumamalgam, welches seitens der „International Conference on electrical Units and Standards“ (Washington 1908) empfohlen und seit 1911 im Gebrauch genommen wurde, entspricht auch nicht einer der Anforderungen, die an eine Normale der elektromotorischen Kraft zu stellen sind.

2. Dies ist eine Folge der Tatsache, dass man bei der Wahl der Zusammensetzung des Elements nicht genügend die Resultate in Betracht gezogen hat, welche sich aus den Untersuchungen von Ernst Cohen, Bijl sowie von F. E. Smith (National physical Laboratory, Teddington) ergeben hatten.

3. Das „Internationale Westonelement“ ist unterhalb 12° C. ein metastabiles System, welches sich spontan stabilisieren kann und dann eine beträchtliche Änderung seiner E. K. (etwa 6 Millivolt bei 0° C.) erleidet.

4. Dieses Element ist somit unbrauchbar als Normalelement.

5. Die Temperaturformel, seitens des Internationalen Komitees für das „Internationale Westonelement“ empfohlen, und die von 0 bis

40° C. gelten soll, bezieht sich auf Elemente, die bis 12° C. metastabil, oberhalb dieser Temperatur stabil sind.

6. Das „Internationale Westonelement" ist zu ersetzen durch ein Westonelement mit 8 gewichtsprozentigem Kadmiumamalgam, wie bereits vor 10 Jahren von Ernst Cohen und H. R. Kruyt vorgeschlagen wurde. Diese Kette ist stabil von Temperaturen, die einige Grade unter Null liegen, bis 40° C.

7. Die Temperaturformel, seitens des Internationalen Komitees gegeben, ist streng gültig zwischen 0 und 40° C. für Westonelemente mit 8 gewichtsprozentigem Kadmiumamalgam und bezieht sich auf Elemente, die innerhalb dieses Temperaturintervalls stets stabil sind.

8. Das Missverständnis über die Stabilität der Westonelemente mit 14·3 gewichtsprozentigem Amalgam, welches im Anschluss an eine Äusserung seitens W. Böttgers entstanden war, konnte behoben werden.

9. Die Westonelemente mit 12—13 gewichtsprozentigem Kadmiumamalgam, wie sie von der Weston-Comp. in den Handel gebracht werden, (dieselben sind infolge des Fehlens der festen Phase des $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ von vornherein nicht als Normalelemente anzusprechen) sind, ebenso wie das „Internationale Westonelement" unterhalb 12° C. metastabile Gebilde und somit gleichfalls unbrauchbar als Normalien der E. K.

Utrecht, van't Hoff-Laboratorium.
März 1920.

Ein elektrisches, adiabatisches Kalorimeter und dessen Verwendung zur Bestimmung der spezifischen Wärme von Kadmiumsulfatlösungen.

Von

Ernst Cohen und A. L. Th. Moesveld.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 5. 20.)

1. Für die Behandlung vieler thermochemischer und thermodynamischer Probleme ist die Genauigkeit, mit der man bis heute die thermochemischen Konstanten chemischer Umwandlungen und der damit zusammenhängenden Grössen kennt, eine ungenügende. Während bei den älteren thermochemischen Verfahren, die wir hauptsächlich Julius Thomsen und Marcelin Berthelot verdanken, sich nur eine Genauigkeit von 1—2% erreichen liess, obwohl auch grössere Abweichungen durchaus nicht selten waren, wird heute in den meisten Fällen eine weit grössere Genauigkeit gefordert. Dementsprechend gehen in den letzten Jahren[1]) die Bestrebungen dahin, die hier zu verwendenden Methoden zu verfeinern durch Ausschalten derjenigen Ursachen, die prinzipiell zu weniger genauen Ergebnissen führen. Durch das Umgehen zweier derselben, der Strahlung (Leitung, Konvektion) des Kalorimeters während des Versuches, sowie der Verwendung eines Systems (Kalorimeter, Rührer, Thermometer usw.), dessen Wasserwert man nicht genau kennt, indem sich nicht feststellen lässt, welche Teile des Apparates sich an den Temperaturänderungen während des Versuches beteiligen, ist es möglich, die Genauigkeit in hohem Masse zu steigern. Dies liegt auf der Hand, wenn man überlegt, dass bei den älteren kalorimetrischen Methoden

[1]) Literatur bei Farrington Daniels, Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 1473 (1916).

die Korrektionen für Strahlung usw. (z. B. mittels der bekannten Regnault-Pfaundlerschen Formel) bei einer Temperaturänderung von einem Grad häufig 5 und mehr Prozente jener Änderung betragen und dabei noch sehr unsicher sind.

2. Die genannten Fehler lassen sich durch Verwendung eines adiabatischen Kalorimeters vermeiden. Das Prinzip desselben wurde zuerst von S. W. Holman[1]) angedeutet, sodann später, unabhängig von diesem Forscher, von Th. W. Richards angewendet[2]).

Bei einem solchen Apparat vermeidet man die Strahlung (Leitung, Konvektion) gänzlich bzw. reduziert dieselbe auf einen sehr geringen Betrag, indem man dafür Sorge trägt, dass die Temperatur des das Kalorimeter direkt umgebenden Luftmantels, vor, während und auch nach dem Versuch ganz die des Kalorimeters ist, in dem sich der zu untersuchende Vorgang abspielt[3]). Die Mittel, welche sich zu diesem Zwecke verwenden lassen, sind verschiedener Art. Th. W. Richards und seine Mitarbeiter umgeben den Luftmantel ihres Kalorimeters durch eine Natriumhydroxydlösung, der sie während des Versuches eine Schwefelsäurelösung zuführen um in dieser Weise die erwünschte Temperaturerhöhung herbeizuführen. Obwohl die so erzielten Resultate sehr befriedigend waren, spricht Farrington Daniels sich dahin aus, dass „it has not received the general acceptance which it deserves". Dieser Forscher schlug vor, als Flüssigkeit, die den Luftmantel umgibt, Wasser zu wählen, und dieses mittels eines Gleich- (bzw. Wechsel-)stromes zu erhitzen. Dieses, zuerst von L. Ehrman vorgeschlagene[4]) Verfahren elektrolytischer Erwärmung bietet der Verwendung eines Drahtwiderstandes gegenüber den Vorteil, dass das Erwärmen gleichmässig durch die ganze Flüssigkeit stattfindet. Resultate, mit einem solchen Apparate erhalten, werden indes von Daniels nicht angeführt.

3. Wir haben ein adiabatisches Kalorimeter konstruiert, das uns instand setzt, die spez. Wärme von Lösungen mit einer Genauigkeit von etwa 0·5 pro Mille zu bestimmen. Da sich dieser Apparat auch

---

[1]) Proc. Amer. Acad. of Arts and Sciences N. S. 23, 245 (1896).

[2]) Proc. Amer. Acad. of Arts and Sciences N. S. 41, 8 (1905); Zeitschr. f. physik. Chemie 64, 187 (1908). Vgl. auch die Literatur in der Fussnote 1 auf S. 305.

[3]) Sollte das Kalorimeter infolge des Herausragens gewisser Teile (Thermometer, Rührer usw.) durch Leitung durch die Zimmertemperatur beeinflusst werden, so ist die Temperatur der direkten Umgebung (Öl, Luftmantel) in der Weise zu regulieren, dass dieser Einfluss völlig kompensiert wird.

[4]) Vgl. J. H. Derby und J. W. Marden, Journ. Amer. Chem. Soc. 35, 1767 (1913). Die Ehrmansche Abhandlung findet man in Bull. Ass. Chim. Sucr. dist. 26, 272.

zu anderem thermochemischen Zwecke verwenden lässt (wir hoffen darauf später zurückzukommen), beschreiben wir hier dessen Konstruktion und Benutzungsweise.

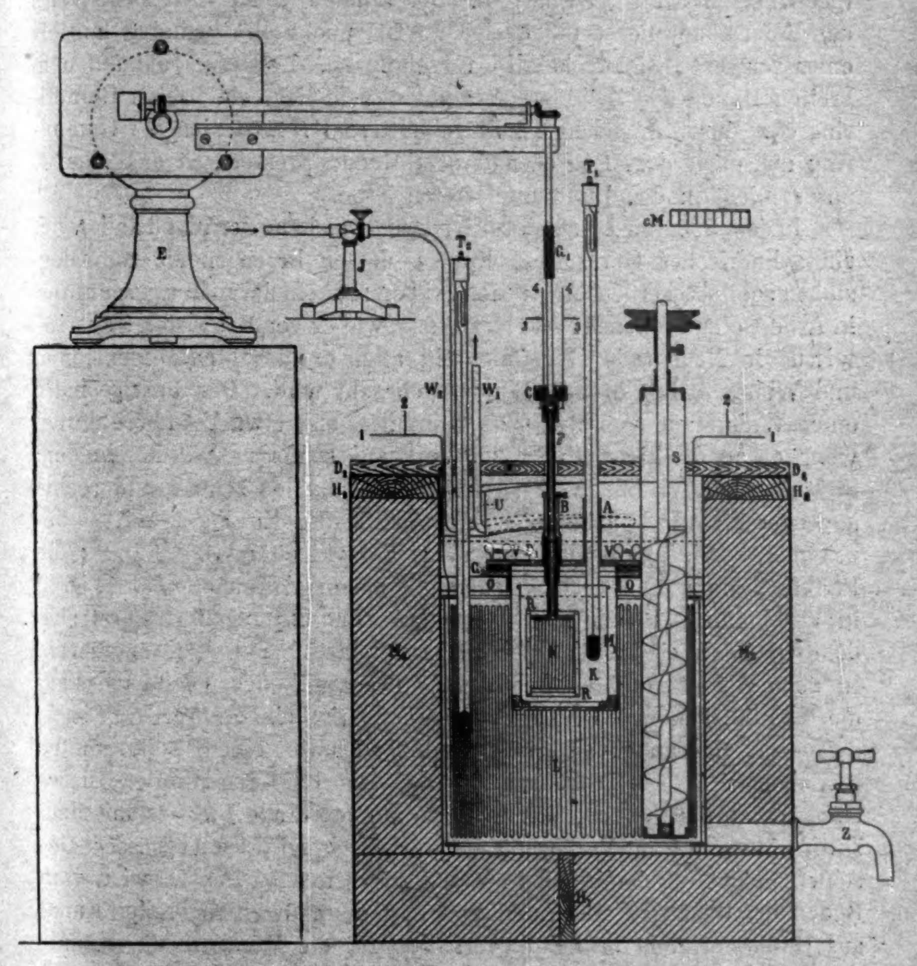


Fig. 1.

4. In Fig. 1 ist die Vorrichtung abgebildet, wie wir dieselbe zur Bestimmung der spez. Wärme von Elektrolytlösungen benutzt haben.

Das Kalorimeter K (Inhalt 1 l) ist aus einem Stück reinsten Silbers geklopft. Es ruht auf drei hohlen Holzstützen; diese bilden Erhöhungen einer Holzplatte, welche auf dem Boden des Kupferzylinders

M_1 fest anliegt. Dieser Zylinder bildet den Luftmantel; derselbe hängt an drei Kupferstangen O, die in der Wand des Behälters L (Inhalt 25 l) eingelassen sind. Der Behälter, welcher aus galvanisiertem Eisenblech angefertigt ist, enthält Öl. Der Luftmantel M_1 lässt sich, wenn das Kalorimeter nebst Inhalt sich an Ort und Stelle befindet, mittels eines schweren Zinkdeckels D_1 verschliessen. Letzterer ruht auf dem breiten Rande des Zylinders M_1; auf diesem liegt ein breiter Gummiring G_2. Durch Anziehen der Flügelmuttern VV lässt sich der Gummiring zwischen dem Deckel und dem Rande pressen, so dass das Öl aus L nicht in den Luftmantel treten kann.

In dem Behälter L befindet sich ringsum, dicht an der Wand anliegend, ein zylindrisches Gerüst aus Kupfer, dessen Erzeugenden von Glasstäben gebildet werden. Auf diesen Stäben ruht ein darauf ausgespanntes, in Asbest eingewobenes Nickeldrahtnetz, wie es von der Firma Schniewindt in Neuenrade (Westfalen) in allen erwünschten Dimensionen und Widerständen in den Handel gebracht wird. Das unsrige hatte einen Widerstand von etwa 225 Ω und liess also etwa 1 Ampère durch, wenn es an die Lichtleitung (220 Volt) angeschlossen wurde. In dem Stromlauf, dessen Enden (Fig. 1) mittels der Zahlen 1 links und rechts angedeutet sind, befindet sich ein Ausschalter (in Fig. 2 mit U bezeichnet) sowie ein regulierbarer Vorschaltwiderstand W_2 (Fig. 2); die Punkte 2 links und rechts stehen mit einem Voltmeter (V in Fig. 2) in Verbindung. Indem man U schliesst und W_2 reguliert, lässt sich dem Öl in L ein bestimmter Betrag elektrischer Energie zuführen. In dem mit Öl gefüllten Behälter L (bei sämtlichen Versuchen kam die nämliche Menge Öl zur Verwendung) ist ein Rührer S (Fig. 1) aufgestellt (Schraube von Archimedes), der von einem Elektromotor getrieben wird. Die Tourenzahl betrug etwa 1900 pro Minute. Dieser Rührer hat den Zweck, das Öl, das an der Stelle, wo es mit dem Drahtwiderstand in Berührung ist, erwärmt wird, mit grosser Geschwindigkeit durch die ganze Masse zu verteilen. Das Öl wird vom Boden des Behälters aufgesaugt und tritt dann in einen breiten Kanal aus Rotkupfer, den er bei U verlässt. Da die Mündung des Kanals sich mehrere Zentimeter über dem Ölniveau in L befindet, strömt das Öl in ununterbrochenem Strome in L zurück. Da sich herausstellte, dass die Summe der Wärmemengen, die der Rührer S infolge seiner grossen Rotationsgeschwindigkeit entwickelt, und derjenigen, die absichtlich auf elektrischem Wege dem Öl zugeführt wird, in manchen Momenten des Versuchs zu gross war, brachten wir in den Kanal U ein dünnes Rohr $W_2 A W_1$ aus Rotkupfer, durch welches sich

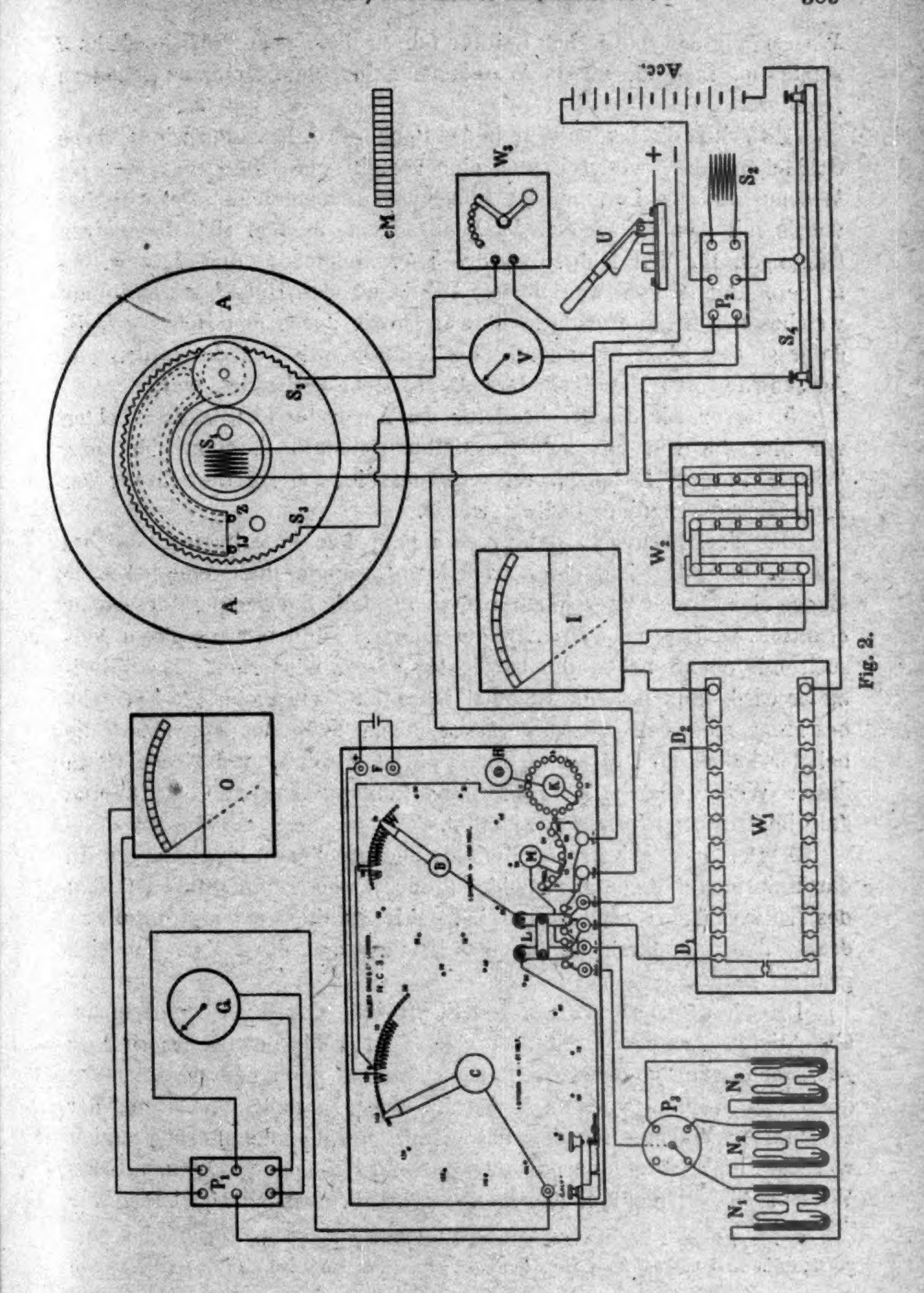


Fig. 2.

Wasser aus der städtischen Leitung führen liess. Der Präzisionshahn J setzte uns instand, diesen Wasserstrom in jedem Momente genau zu regulieren.

Zwischen die beiden Wände des Behälters L brachten wir trockene Schlackenwolle, wodurch sich eine vortreffliche Isolierung gegen die Wärmestrahlung (Leitung) der Umgebung erzielen liess. Der Behälter wurde mit dem Holzdeckel D_2D_2 abgedeckt, in dem sich die nötigen Öffnungen für den Rührer S, die Thermometer T_1 und T_2 usw. befanden. Ausserdem war durch Anbringen des Holzkreuzes H_1, auf welches der Behälter aufgestellt war, sowie durch den Holzring H_2H_2 dafür gesorgt, dass ein metallischer Kontakt zwischen der Innen- und Aussenwand des Metallzylinders M_2M_2 nicht vorhanden war.

5. Bevor wir die Beschreibung des Apparates fortsetzen, möchten wir hier die von uns befolgte Methode der Bestimmung der spez. Wärme unserer Lösungen erörtern, da die weitere Einrichtung des Apparates durch diese bedingt wurde.

Das Verfahren geht dahin, dass man dem Kalorimeter, welches ein bekanntes Gewicht der betreffenden Lösung enthält, eine bekannte Menge elektrischer Energie zuführt, und sodann die Temperatursteigung ermittelt, welche das ganze System aufweist. Indem man diesen Versuch mit einem bekannten Gewichte Wasser wiederholt (das Kalorimeter wird dann bis zur selben Höhe gefüllt, wie im ersten Versuch), bestimmt man den Wasserwert derjenigen Teile des Apparates, die bei der kalorischen Messung mit erwärmt werden, und vermeidet in dieser Weise eine unkontrollierbare Fehlerquelle, die den älteren kalorimetrischen Verfahren anhaftet.

6. Der hier skizzierten Methode entsprechend, brachten wir in das Kalorimeter einen Drahtwiderstand, dessen Temperaturkoeffizient des Leitvermögens sehr gering ist. Wir wählten einen Konstantandraht, den wir durch 24stündiges Erhitzen auf etwa 150° künstlich gealtert hatten.

Da wir die spez. Wärme von Elektrolytlösungen zu ermitteln beabsichtigten, war einerseits für gründliche Isolierung dieses Drahtes zu sorgen, während andererseits das zu verwendende Isolationsmaterial derart zu wählen war, dass ein möglichst schneller Austausch der zugeführten Wärme mit der den Draht umspülenden Lösung erzielt wurde. Da Widerstände, die diesen Anforderungen genügen, unseres Wissens bisher nicht in der Literatur beschrieben sind[1]), haben wir

[1]) Die häufig benutzten Quecksilberwiderstände, welche in Glaskapillaren eingeschlossen sind, lassen wir ausser Betracht. Dieselben sind nicht allein sehr zerbrech-

selbst eine befriedigende Lösung dieses Problems versucht; die unten mitgeteilten Ergebnisse dürften den Beweis liefern, dass wir unser Ziel erreicht haben.

7. Vorausgeschickt sei, dass unser Erwärmungsgitter *N* gleichzeitig als Kalorimeterrührer benutzt wurde. Dieses Gitter wurde folgenderweise hergerichtet: Auf einer Glimmerplatte (5·5 × 7·5 cm), die an zwei sich gegenüber befindlichen Kanten Einschnitte hat, in denen der Konstantandraht (3 m lang, 0·3 mm stark, Widerstand etwa 16 Ω) liegt, werden auf die beiden anderen, längeren Kanten mittels kleiner Nägel zwei Kupferblechstreifen genagelt, die auf beiden Seiten des Glimmers umgebogen werden. Oben und unten verbindet man die Kupferblechstreifen durch Streifen aus demselben Material und zwar so, dass der obere Streifen sich an die hohle Achse *F* anlöten lässt. Man trägt Sorge, dass zwischen dem Konstantandraht und dem oberen (bzw. unteren) Kupferstreifen eine geringe Entfernung bestehen bleibt. Die so entstandene Fläche (6·5 × 8 cm) wird zunächst mit einer Kautschuklösung bedeckt. Nachdem das Lösungsmittel verdampft ist, vulkanisiert man den Kautschuk, bedeckt denselben mit Graphitpulver und schlägt darauf auf galvanostegischem Wege eine Kupferschicht, sodann eine solche aus reinem Gold nieder. Das ganze erhält in dieser Weise eine Dicke von etwa 3 mm. Wie der Versuch ergab, ist der Wärmeaustausch zwischen dem Konstantandraht und der Lösung ein vorzüglicher: führt man dem Drahte elektrische Energie zu, so reagiert ein in die Lösung gebrachtes Thermometer darauf äusserst schnell. Dieser Widerstand änderte sich im Laufe des Jahres, das unseren Versuchen voranging, von 15·8—15·96 Ω. Während der Periode der kalorimetrischen Messungen (einiger Monate) ergab sich eine äusserst geringe, sehr regelmässige Zunahme von 1‰ (von 15·960 bis 15·973 Ω).

8. Die Enden des Konstantandrahtes sind an schwere Kupferdrähte (1 mm) gelötet; diese sind voneinander und von der Achse *F* durch dünne Glasröhrchen isoliert und enden in zwei Quecksilber enthaltende Rinnen, die in der Hartgummischeibe *C* eingedreht sind. Die Achse *F* ist teilweise (in der Figur etwa bei *D*) aus Hartgummi gefertigt, wodurch Leitung der Wärme nach aussen möglichst vermieden

lich, sondern tauschen infolge der Glasisolierung die Wärme schlecht aus. Ausserdem aber verursacht die Stromwärme eine Widerstandsänderung, die sich nur schwer in Rechnung ziehen lässt. Vgl. u. a. W. R. und C. E. Bousfield, Phil. Trans. Roy. Soc. London A **221**, 199 (1911), auch Pfaundler, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien **59**, 145 (1869); **100**, 352 (1891).

wird. Der Strom einer Akkumulatorenbatterie von 8 Elementen, in Spannung geschaltet (100 Ampèrestunden), lässt sich mittels der Drähte 3 links und 3 rechts zu den Rinnen in C führen, und von dort aus in den Erwärmungsrührer. Wird C in Rotation versetzt und dadurch der Erwärmungsrührer, so bleibt der Strom durch die Drähte 3 und 3 fliessen. C wird von einem Elektromotor E angetrieben (etwa 90 Touren pro Minute), dessen vertikale Achse mittels eines kurzen Gummischlauches G_1 mit F gekuppelt ist. Die Drähte 3 und 3 stehen mittels der Verbindungen 4 und 4 dauernd mit dem Potentiometer (Fig. 2) in Verbindung, so dass sich die Potentialdifferenz an den Enden des Erwärmungsrührers während des Versuches fortwährend bestimmen lässt. Da der Widerstand des Konstantandrahtes bekannt war (derselbe wurde zu Beginn und am Ende eines jeden Versuches aufs neue ermittelt), kannte man gleichfalls die dem Kalorimeter zugeführte Menge elektrischer Energie.

9. Zur Bestimmung der Zeit, während welcher dieses geschah, benutzten wir eine Stoppuhr, deren $^1/_5$ Sekundenzeiger einen sogenannten „Splitting-index" bildete. Drückt man auf einen seitlich angebrachten Knopf, so wird einer dieser Zeiger arretiert, während der andere weiter läuft. Nachdem dessen Stand notiert ist, drückt man auf denselben Knopf: der Zeiger springt vorwärts und geht zusammen mit dem andern weiter. Die Stoppuhr war mit einer genau gehenden Uhr kontrolliert worden.

10. Zur Temperaturmessung des Öls in dem Behälter L, sowie der Lösung im Kalorimeter kamen zwei Beckmannsche Thermometer T_2 und T_1 zur Verwendung, die beide in $^1/_{100}$ Grad geteilt waren. T_1 (P. T. R. Nr. 52839) war ein von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt Charlottenburg-Berlin kontrolliertes Instrument, dessen Kaliber- und Gradwertkorrekturen bekannt waren. In allen Versuchen liessen wir die Temperatur des Kalorimeters, welche T_1 angab, von 0·900 bis etwa 6·0° steigen. Dies entsprach einer Temperaturänderung von 16·50—21·50° C. Die von uns ermittelten spez. Wärmen gelten somit für 19° C. (± 2·5°).

Untersucht man, ob die genannte Temperaturerhöhung (5°) der Flüssigkeit im Kalorimeter zu einem Fehler in dem Werte der spez. Wärme führen kann infolge des Verdampfens, das bei der eintretenden Dampfspannungszunahme beim Erwärmen eintritt, so ergibt sich, dass dies nicht der Fall sein kann, und zwar infolge des geringen Dampfvolumens und der gleichfalls geringen Dampfspannungsänderung (speziell bei Lösungen), die hier eine Rolle spielen.

Durch Vorversuche stellten wir fest, dass, falls das Kalorimeter Wasser enthielt (bzw. Kadmiumsulfatlösungen, die etwa 17 Gewichtsprozent oder weniger Salz enthalten), wenn T_2 (im Öl) 0·000° zeigte, die Temperatur des Kalorimeters während unbestimmt langer Zeit konstant blieb, wenn dieselbe (auf T_1 abgelesen) 0·903° betrug. Dieselbe Differenz von 903 Tausendstel wiesen beide Thermometer ebenfalls auf (beim Strahlungsgleichgewicht), wenn dieselben um einen gleichen Betrag (etwa 5°) höher zeigten.

Waren die Kadmiumsulfatlösungen konzentrierter, so war diese Differenz infolge der grösseren Rührwärme in den visköseren Flüssigkeiten um einen geringeren Betrag grösser zu nehmen, und zwar in unseren konzentriertesten Lösungen 0·950°. In jedem Versuch wurde dieser Wert speziell ermittelt, indem man die Temperatur des Öles in der Weise regulierte (während die des Kalorimeters 0·900° war), dass letztere vor Anfang des Versuches während 30 Minuten konstant blieb. Bei jedem Versuche (es wurde während etwa 21 Minuten elektrische Energie in das Kalorimeter geschickt) wählten wir die Stromstärke so, dass die Temperaturzunahme (Steigung von T_1) $\pm 0{\cdot}235°$ pro Minute betrug. Indem man W_3 und den Stand des Wasserhahnes J reguliert, erreicht man, dass die Temperatursteigung des Öles einen möglichst gleichen Betrag in derselben Zeit betrug. Diese Art und Weise der Regulierung liess nichts zu wünschen übrig. Abweichungen von der Gleichgewichtstemperatur (bei der also die Strahlung zwischen dem Mantel und dem Kalorimeter gleich Null ist), die während kurzer Zeit den Wert 0·05° erreichten, kamen nur selten vor. Ausserdem wurde (durch Regulierung von J) dafür gesorgt, dass positive bzw. negative Abweichungen ungefähr während gleich langer Zeit und zu gleichen Beträgen auftraten, so dass die mittlere Abweichung während des Versuches, die meistens 0·005° war, nur ein einzelnes Mal 0·01° überschritt.

Die Strahlungskonstante, welche wir für mehrere Temperaturdifferenzen ermittelten, ergab sich zu 0·0058° pro Minute und pro Grad Temperaturdifferenz.

11. Über die Messung von Potential und Widerstand sei folgendes bemerkt[1]:

a) Zufuhr der elektrischen Energie an das Kalorimeter. Der von den 8 Akkumulatoren gelieferte Strom (vgl. § 8) fliesst durch

[1] Vgl. für Einzelheiten: Ernst Cohen und A. L. Th. Moesveld, Zeitschr. f. physik. Chemie 93, 385 (1919), speziell §§ 103—124.

die Wippe P_2, den Erwärmungsrührer S_1 bzw. den Konstantanwiderstand S_2, den regulierbaren Widerstand S_4, den technischen Rheostaten W_2, das Westonampèremeter I, sowie die Präzisionsbank W_1. Mittels eines Vorschaltwiderstandes, der uns instand setzte, S_2 zu ändern, lässt sich der Widerstand dieses Drahtes dem von S_4 gleich machen. Die bei den Versuchen benutzte Stromstärke war etwa 0·9 Ampère, dieselbe liess sich, im Zusammenhang mit der gewünschten Temperatursteigung von 0·235° pro Minute (vgl. § 10), mittels W_2 und S_2 regulieren. Die Bank W_1 ist während dieses Teiles des Versuches kurz geschlossen.

Die Potentialdifferenz zwischen den Enden des Erwärmungsrührers wird mittels des Potentiometers an den Schrauben $V+V-$ gemessen; dabei ist der Multiplikator (vgl. § 15) des Apparates eingeschaltet, der die Potentialdifferenz auf $^1/_{10}$ ihres Wertes reduziert. Den Arbeitsakkumulator F eicht man vor und nach jedem Versuch mittels der Normalelemente N_1, N_2 und N_3 (zwei Westonelemente mit 8 Gewichtsprozentigem Kadmiumamalgam und ein Clarkelement), die sich in einem Thermostaten auf 25·0° C. befinden.

Soll der Widerstand des Erwärmungsrührers S_1 (Widerstand 15·97 Ω) ermittelt werden, so schaltet man in W_1 einen Widerstand von etwa 180 Ω und vergleicht den Potentialfall längs S_1, gemessen an den Schrauben $V+V-$ (den Multiplikator schaltet man auf 1!) mit dem Potentialfall zwischen D_1 und D_2, nach Wahl 15·9 oder 16·0 Ω, gemessen an den Schrauben $B+B-$.

b) Zufuhr elektrischer Energie an die „Umgebung". Als Stromquelle benutzten wir das Städtische Elektrizitätswerk (Spannung 220 Volt). Der Strom fliesst durch den Ausschalter U (Fig. 2), den Widerstand W_3, und den Erwärmungsdraht $S_2 S_3$. Das Voltmeter steht in einem Shunt hinter dem Widerstand W_3.

12. Bevor wir den Gang eines Versuches beschreiben, sei hier einiges über die benutzten Materialien sowie über die Herstellung und Analyse der untersuchten Lösungen mitgeteilt.

Die Materialien waren Wasser und $CdSO_4$ sowie, im Zusammenhang mit einer Vorstudie über die Genauigkeit der Methode, KCl.

a) Chlorkalium. Ein reines Kahlbaumsches Präparat wurde aus Wasser umkristallisiert und nach scharfem Trocknen bei 150° ohne weiteres verwendet.

b) Kadmiumsulfat. Auch hier kam ein Präparat von Kahlbaum zur Verwendung. Dessen Reinheit kontrollierten wir durch direkte Löslichkeitsbestimmung bei 30·00° C. sowie durch Bestimmung

des spez. Volumens bei 30·00° C. der bei dieser Temperatur gesättigten Lösung. Wir fanden beim Eindampfen und Trocknen bei konstantem Gewicht (auf einem Ringbrenner, vgl. unten) von etwa 13 g der gesättigten Lösung (spez. Volumen 0·61820) 43·56⁷. Eine dreifach ausgeführte Bestimmung des spez. Volumens der gesättigten Lösung ergab die Werte 0·61823, 0·61817, 0·61820. Aus der von uns festgelegten Kurve, die das spez. Volumen bei 30·00° C. als Funktion der Konzentration der Lösung darstellt (vgl. unten), findet man für die Konzentration den Wert 43·56². Berechnen wir mittels der von von Steinwehr[1]) abgeleiteten Gleichung, die die Löslichkeit des Kadmiumsulfats als Temperaturfunktion im Intervall 0—25° C. darstellt, den Wert für 30·00° C., so finden wir 43·57⁶. Die KCl-Lösungen wurden durch direktes Einwägen hergestellt. Da wir unsere Messungen über die spez. Wärme dieser Lösungen mit denen von W. R. und C. E. Bousfield[2]) zu vergleichen beabsichtigten, haben wir als Konzentrationen 7·150 und 20·188 Gewichtsprozente (Gramm KCl pro 100 g Lösung) gewählt.

Die benutzte Wage (Beckers Sons, Rotterdam) hatte bei den hier in Frage kommenden Belastungen eine Empfindlichkeit von 0·01 g. Die Gewichte waren teilweise verglichen mit denen, die bei den Wägungen auf der Bungeschen Wage[3]) benutzt wurden. Dieselben waren untereinander justiert. Sämtliche Wägungen wurden auf das Vakuum reduziert. Bei der Herstellung der Kadmiumsulfatlösungen wählten wir als Ausgangslösung eine solche, die bei Zimmertemperatur stark übersättigt war; sie war durch Einengen im Vakuum dargestellt. Wir verdünnten dieselbe mit berechneten Mengen Wasser und ermittelten dann deren genaue Konzentration durch Feststellung des spez. Volumens der neuentstandenen Lösung. Diese Bestimmung wurde sofort nach jedem Kalorimeterversuch ausgeführt und zwar bei 30·00° C. mittels des früher[4]) beschriebenen Pyknometers. Zur Feststellung der Konzentration dieser Lösungen diente uns als Grundlage eine Gleichung, die den Zusammenhang zwischen dem spez. Volumen und der Konzentration von $CdSO_4$-Lösungen bei 30·00° C. darstellt, und die wir durch spezielle Bestimmungen des spez. Volumens von Lösungen

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 229 (1914), speziell S. 247.

[2]) Phil. Trans. Roy. Soc. London A **218**, 119 (1919).

[3]) Sämtliche feineren Wägungen (auf $^1/_{10}$ mg), auf das Vakuum reduziert, wurden mit einer Bungeschen Wage mit Spiegelablesung vorgenommen. Die Gewichte waren nach dem bekannten Kohlrauschschen Verfahren kontrolliert worden.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919), speziell § 69.

bekannter Konzentration festgelegt hatten. Zu diesem Zwecke wurden bekannte Mengen entwässerten Kadmiumsulfats, die auf einem Ringbrenner nach Euler[1]) bis zu konstantem Gewicht erhitzt waren (Überleiten[2]) von trockenem SO_3), in einem Dilatometer in Wasser gelöst. Sodann bestimmte man nach der früher[3]) von uns beschriebenen Methode das spez. Volumen der so entstandenen Lösung.

Die oben erwähnte Gleichung, die das spez. Volumen von $CdSO_4$-Lösungen bei 30·00° C. als Funktion der Konzentration darstellt, ist folgende:

$$V_x = 1{\cdot}00435 - 0{\cdot}957149\,x + 0{\cdot}162284\,x^2. \quad (1)$$

Hierin ist V_x das spez. Volumen bei 30·00° C., bei der Konzentration x (Gewichtsprozent der Lösung, Summe = 1·0000). In Tabelle 1 findet man neben den Konzentrationswerten die des gefundenen und nach Gleichung (1) berechneten spez. Volumens, sowie die Differenzen zwischen diesen beiden ($\times 10^5$). Da die Bestimmungen mit dem Pyknometer sich bis auf einige Einheiten der fünften Dezimale reproduzieren liessen, ergibt sich, dass die Genauigkeit der berechneten Konzentrationen (auch im Zusammenhang mit den geringen Abweichungen in der 4. Spalte) auf $^1/_{100}$ Prozent zu setzen sind. Wie sich später zeigen wird, entspricht dies einer Genauigkeit von 1 bis 2 Einheiten in der vierten Dezimale bei den spez. Wärmen der Lösungen.

Tabelle 1.

Bestimmung des spez. Volumens von wässerigen Kadmiumsulfatlösungen. Temperatur 30·00° C.

Konzentration[4]) Gewichtsprozent. Summe = 100·000	Spez. Volumen		(Berechnet — gefunden) 10^5.
	gefunden	berechnet	
7·986[5]	0·92888	0·92894	6
8·619	0·92298	0·92305	7
15·336	0·86148	0·81638	—10
16·389	0·85198	0·85185	—13
23·140	0·79152	0·79155	3
27·605	0·75249	0·75249	0
28·323	0·74627	0·74627	0
32·029	0·71433	0·71443	10
37·692	0·66653	0·66664	11
42·063	0·63057	0·63045	—12
43·564	0·61820	0·61818	— 2

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie 25, 146 (1900).

2) Perdue und Hulett, Journ. Phys. Chem. 15, 155 (1911).

3) Zeitschr. f. physik. Chemie 93, 385 (1919), speziell § 71.

4) Man beachte, dass in dieser Tabelle Summe = 100·000, in unserer Gleichung dagegen 1·000.

Bestimmung des Wasserwertes des Kalorimeters usw.

13. Wir füllten das Kalorimeter mit 800 g Wasser (auf das Vakuum reduziert) und führten sowohl diesem wie der „Umgebung" elektrische Energie zu, ganz in der Art und Weise, wie es in § 11 beschrieben wurde. Bei der Berechnung des Wasserwertes wählten wir als Grundlage den Mittelwert aus den Bestimmungen der mittleren spez. Wärme des Wassers im Temperaturintervall 16·5—21·5° C., wie derselbe von Dieterici[1], Lüdin[2], H. T. Barnes[3], Janke[4]) und von W. R. und C. E. Bousfield[5]) gefunden ist, nämlich **0·9992**. In fünf Versuchen[6]) fanden wir für den Wasserwert: 36·24, 36·84, 36·96, 36·61, 36·56. Im Mittel **36·70**.

Gang eines Versuches und Berechnung.

14. An Hand unseres Versuches Nr. 33 (Doppelbestimmung der Lösung G, Konzentration etwa 17·5% $CdSO_4$) soll hier der Gang eines Versuches sowie die Art und Weise der Berechnung des Resultats näher erörtert werden.

Nachdem das Kalorimeter mit 950·32 g (auf Vakuum berechnet) der betreffenden Lösung beschickt war (Volumen etwa 800 ccm), brachten wir dasselbe in den Luftmantel. Zuvor hatten wir festgestellt, dass die Temperatur der Lösung etwas unterhalb 16·5° war. Man bringt den Erwärmungsrührer N, den Deckel D_1, sowie T_1 an ihre Stelle und verschraubt den Deckel. Den Erwärmungsrührer hebt man etwas in die Höhe, damit er frei vom Boden des Kalorimeters ist und verbindet F mittels G_1 an der Achse des Elektromotors. Sodann schaltet man 3 und 4 ein und setzt den Motor E in Gang. Den Behälter L füllt man mit Öl, bringt S in Rotation, deckt das ganze mit $D_2 D_2$ ab und setzt das Thermometer T_2 an seine Stelle.

Nunmehr führt man sowohl dem Öl (Schliessen von U in Fig. 2) wie der Lösung (Umlegen der Wippe P_2 in Fig. 2) elektrische Energie zu bis T_2 auf 0·00° steht, T_1 auf 0·900°. Durch Regulieren des Wasserhahnes J hält man die Temperatur von T_2 innerhalb weniger Hundertstel Grade konstant; dies gelingt infolge der vortrefflichen Isolierung des Apparates ohne jegliche Mühe (vgl. Tabelle 2, 10 Uhr bis 10 Uhr 21 Min.).

Während dieser Manipulationen hat man die Stromstärke der 8 Akkumulatoren konstant gemacht, indem man diesen Strom durch den Hilfsdraht S_2 leitet, dessen Widerstand gleich demjenigen von S_1 ist. S_2 befindet sich in einem mit Öl gefüllten Becherglase. Wie sich aus dem Stand des Westonampèremeters I ergab, war die Stromstärke nach einer Stunde konstant geworden. Nachdem in dieser Weise festgestellt war,

---

[1]) Drud. Ann. (4) **16**, 593 (1905).

[2]) Mitt. d. naturw. Ges. Winterthur, Heft 2.

[3]) Phil. Trans. Roy. Soc. London A **199**, 149 (1902).

[4]) Diss. Rostock 1910.

[5]) Phil. Trans. Roy. Soc. London A **211**, 199 (1911).

[6]) Die erste Bestimmung, welche einen orientierenden Charakter hatte, ist im Mittelwerte mit geringerem Gewicht aufgenommen worden.

dass sich das Kalorimeter im Temperaturgleichgewicht mit dessen Umgebung befand, schaltete man durch Schliessen von U (Fig. 2) den Erwärmungsstrom der „Umgebung" auf der ganzen Minute ein (10 Uhr 21 Min.), den des Kalorimeters etwa 47 Sek. später (hier 47·6 Sek.), indem man P_2 umlegte. Die Zeiten wurden mittels des „splitting index" (§ 9) festgestellt. Es hatte sich nämlich in Vorversuchen ergeben, dass diese Zeitdifferenz erfordert wurde, um während des Versuches die Gleichheit der Temperatur der „Umgebung" und der Lösung so viel als möglich zu erhalten.

Die Thermometer T_1 und T_2 wurden nunmehr der Reihe nach abgelesen und zwar T_2 bei jeder ganzen, T_1 bei jeder halben Minute. Einer der beiden Experimentatoren markiert diese Zeitpunkte mittels einer Uhr, die auf der Sekunde mit der Stoppuhr gleich geht. Derselbe Experimentator ermittelt während des Erwärmens des Kalorimeters die Potentialdifferenz zwischen den Punkten 3 und 3, nachdem er zuvor, sowie nachher den Arbeitsakkumulator mit den Westonelementen und dem Clarkelement geeicht hat. Der andere Experimentator, der die Thermometer T_1 und T_2 beobachtet, trägt Sorge, durch Regulieren des Hahnes J, dass während des Versuches zwischen den Ablesungen von T_2 und T_1 eine Differenz von 1·020° mit möglichst geringen Schwankungen bestehen bleibt. Die Bedeutung dieses Wertes ist folgende: Zu Anfang des Versuches beträgt die Differenz von T_2 und T_1 0·903° (vgl. § 10). Zu diesem Werte ist zu addieren die Temperaturzunahme, die in der Zeit einer halben Minute, welche zwischen den beiden Ablesungen liegt, eintritt; diese Zunahme beträgt $^1/_2 \times 0·235°$ (vgl. § 10). Wir beabsichtigten, die Lösung etwa 5·1° in Temperatur steigen zu lassen, so dass die Temperaturen am Ende des Versuches auf $T_2 = 5·10°$, auf $T_1 = 6·00°$ sein mussten. Aus Vorversuchen hatte sich ergeben, dass dies sich erreichen liess, falls man die Erwärmungsströme ausschaltete, sobald $T_2 = 4·860°$, $T_1 = 5·960°$ geworden war. Waren diese Temperaturen erreicht, so schaltete man U aus, bzw. legte die Wippe P_2 um. Hierzu wurde die Zeit notiert. Sodann folgten, bei konstant gehaltenem T_2 während 10 Min. eine Anzahl von Beobachtungen von T_1.

Da sofort nach dem Versuch der Widerstand des Erwärmungsrührers bestimmt werden sollte, und die dazu benötigte Stromstärke der Akkumulatoren eine weit geringere ist, als die im Versuch selbst verwendet wurde, schaltete man sofort nach dem Erwärmen des Kalorimeters die Präzisionsbank W_1 ein (in die man etwa 180 Ω bringt). Ist die Stromstärke konstant geworden, so führt man die Messung des Widerstandes von S_1 aus, indem man den Potentialfall in diesem Drahte vergleicht mit dem zwischen D_1 und D_2 (Fig. 2), welcher 15·9 bzw. 16·0 Ω genommen wird. Nachdem der Deckel D_2D_2 (Fig. 1) abgenommen ist, entfernt man das Kalorimeter aus dem Mantel, ermittelt das spez. Volumen der Lösung und kühlt das Öl in L unterhalb 16°, so dass es sich für einen neuen Versuch benutzen lässt. Tabelle 2 enthält die Werte, die bei einer Bestimmung erhalten wurden.

15. Zu dieser Tabelle ist folgendes zu bemerken: Das Zeichen ↗ deutet an, dass der Erwärmungsstrom der „Umgebung" bzw. der des Kalorimeters eingeschaltet wurde, das Zeichen ↘, dass derselbe ausgeschaltet wurde.

Da die Normalelemente sich in einem Thermostaten bei 25° C. befanden, ist der Berechnung der elektrischen Energie die E. K. des Westonelements bei dieser Temperatur (1·0181 Volt) zugrunde gelegt.

Tabelle 2.

Doppelbestimmung der Lösung G (Nr. 33). 17·5 Gewichtsprozent $CdSO_4$.
Im Kalorimeter 950·32 g Lösung (auf das Vakuum reduziert).

Zeit	Temperatur der „Umgebung“	Sekunden	Temperatur Kalorimeter	Sekunden	Ablesung Potentiometer
10 Uhr 0 Min.	−0·005	—	0·900^5		Clark 143·56
10 „ 12 „	+0·005	—	0·900^5		Weston A 102·92
10 „ 18 „	+0·000	—	0·900^5		Weston B 102·93
10 „ 20 „	−0·005	—	0·900^5		—
10 „ 21 „	0·000 (t_1)	↗0	0·900^5 (T_1)	↗47·6	—
10 „ 22 „	0·055 (t_2)	—	1·015 (T_2)	—	—
10 „ 23 „	0·250 (t_3)	—	1·255 (T_3)	—	149·38
10 „ 24 „	0·490	—	1·495	—	—
10 „ 25 „	0·760	—	1·740	—	149·38
10 „ 26 „	1·005	—	1·980	—	—
10 „ 27 „	1·215	—	2·220	—	149·38
10 „ 28 „	1·430	—	2·465	—	—
10 „ 29 „	1·660	—	2·705	—	149·38^5
10 „ 30 „	1·910	—	2·950	—	—
10 „ 31 „	2·155	—	3·190	—	149·38^5
10 „ 32 „	2·395	—	3·430	—	—
10 „ 33 „	2·645	—	3·670	—	149·39
10 „ 34 „	2·890	—	3·910	—	—
10 „ 35 „	3·135	—	4·150	—	149·39
10 „ 36 „	3·375	—	4·390	—	—
10 „ 37 „	3·615	—	4·635	—	149·39
10 „ 38 „	3·865	—	4·875	—	—
10 „ 39 „	4·110	—	5·115	—	149·39
10 „ 40 „	4·355	—	5·360	—	—
10 „ 41 „	4·585	—	5·600	—	149·39
10 „ 42 „	4·820	↘10	5·840	—	
10 „ 43 „	5·020	—	6·022^5	↘2·2	
10 „ 44 „	5·080	—	6·022^5	—	
10 „ 45 „	5·100	—	6·022	—	Clark 143·58^5
10 „ 46 „	5·125 (t_{20})	—	6·022 (T_{20})	—	Weston A 102·93^5
10 „ 47 „	5·120	—	6·022	—	Weston B 102·93^5
10 „ 48 „	5·105	—	6·022	—	
10 „ 49 „	5·110	—	6·022	—	
10 „ 50 „	5·125	—	6·022	—	
10 „ 55 „	5·120	—	6·022	—	

War der Stand der Zeiger am Potentiometer für das Normalelement 102·93, für den Erwärmungsstrom des Kalorimeters 149·38^5, so beträgt die Spannung dieses Stromes

$$\frac{149{\cdot}38^5}{102{\cdot}93} \times 9{\cdot}997^5 \times 1{\cdot}0181 = 14{\cdot}772 \text{ Volt.}$$

Der Faktor 9·997^5 bezieht sich auf die Verwendung des Multiplikators, der in dem Potentiometer vorhanden ist[1]).

[1]) Vgl. Ernst Cohen und A. L. Th. Moesveld, Zeitschr. f. physik. Chemie 93, 385 (1919), speziell § 103—105.

16. Die Berechnung der spez. Wärme der untersuchten Lösungen gestaltet sich folgenderweise: Vorausgeschickt sei, dass ein Vor- bzw. Nachgang der Temperatur nicht vorliegt. Zur Bestimmung der noch vorhandenen Strahlung während des Versuchs haben wir die tatsächlich vorhandene Temperaturdifferenz zwischen dem Kalorimeter und seiner „Umgebung" während jeder Minute zu ermitteln; diese Differenzen sind dann für die ganze Zeitdauer des Versuchs zu summieren. Nennen wir die von T_2 angegebenen Temperaturen, gerechnet von dem Augenblicke an, in welchem die Erwärmung des Öls anfängt, $t_1, t_2, t_3 \ldots t_n$, ferner die auf T_1 beobachteten, je $^1/_2$ Minute später, $T_1, T_2, T_3 \ldots T_n$, so ist die mittlere Temperatur der „Umgebung" während jeder Minute:

$$\frac{1}{2}(t_1+t_2),\quad \frac{1}{2}(t_2+t_3),\quad \frac{1}{2}(t_3+t_4)\quad \ldots\ldots\quad \frac{1}{2}(t_{n-1}+t_n).$$

Da die Temperatursteigung im Kalorimeter eine völlig regelmässige ist, werden dessen mittlere Temperaturen, welche für die nämliche Minute gelten, dargestellt durch $T_1, T_2, T_3 \ldots T_{n-1}$. Die tatsächlich vorhandene Temperaturdifferenz zwischen dem Kalorimeter und seiner „Umgebung" während jeder Minute ist somit:

$$\frac{1}{2}(t_1+t_2)-T_1;\quad \frac{1}{2}(t_2+t_3)-T_2;\quad \ldots\ldots\quad \frac{1}{2}(t_{n-1}+t_n)-T_{n-1}.$$

Summiert man diese Differenzen für die ganze Versuchszeit, so findet man:

$$\frac{1}{2}(t_1+t_n)+\sum_2^{n-1} t-\sum_1^{n-1} T \ldots \qquad \text{(a)}$$

Da die Differenz zwischen dem Stand von T_2 und T_1 auf 0·903° festgestellt war, ist von der gefundenen Differenz $(n-1)$ 0·903 abzuziehen.

In unserem Falle wird der Ausdruck (a):

$$73{\cdot}605-(96{\cdot}978-23{\cdot}478)=0{\cdot}105.$$

Da die Versuchsdauer 26 Min. war, ist also die mittlere Abweichung zwischen T_2 und T_1 0·004°. Um diesen Betrag war also die Temperatur der „Umgebung" zu hoch. Da ein Grad Temperaturdifferenz in einer Minute eine Temperaturänderung des Kalorimeters infolge der Strahlung von 0·00580 hervorruft, entspricht die hier auftretende Differenz von 0·004° pro Minute während 26 Min. (0·105° während einer Minute) 0·0005°. Da die Temperatur der „Umgebung" im Mittel zu hoch war, und dem Kalorimeter also Wärme zugeströmt ist, ist dieser Betrag von der Gesamtsteigung in Abzug zu bringen. Die Zunahme ist somit

$$(6{\cdot}022-0{\cdot}9005+0{\cdot}0035-0{\cdot}0005)\,1{\cdot}0055=5{\cdot}1525^{\circ}.$$

Hierin ist 0·0035 die Kaliberkorrektion des Thermometers T_1 in dem verwendeten Temperaturintervall der Skala (dieses war bei allen Versuchen dasselbe), während 1·0055 der Gradwert dieses Thermometers bei der Versuchstemperatur ist.

Berechnung der zugeführten elektrischen Energie.

17. Diese ist gegeben durch

$$Q=\frac{E^2}{W}t\times 0{\cdot}2389 \text{ Grammkalorien.}$$

Hierin ist E die Potentialdifferenz in Volt zwischen den Enden des Erwärmungsrührers, W dessen Widerstand in Ω, und t die Zeit in Sekunden. In unserem Versuch war:

$$E = 14{\cdot}772 \text{ Volt}; \quad W = 15{\cdot}972\ \Omega; \quad t = 1274{\cdot}6 \text{ Sekunden.}$$

Somit:

$$Q = 4160{\cdot}2 \text{ Grammkalorien.}$$

Pro Grad Temperatursteigung ist

$$q = \frac{4160{\cdot}2}{5{\cdot}1525} = 807{\cdot}40 \text{ Grammkalorien.}$$

Da der Wasserwert des Kalorimeters usw. 36·70 Grammkalorien ist (vgl. § 13), sind also zur Erwärmung von 950·32 g Lösung

$$807{\cdot}40 - 36{\cdot}70 = 770{\cdot}70 \text{ Grammkalorien}$$

verbraucht worden. Ihre spez. Wärme bei 19° C. (± 2·5°) ist somit

0·8110.

Die Konzentration dieser Lösung (spez. Volumen bei 30·00° C. = 0·84166) ergab sich zu

17·52%.

18. Bevor wir unsere Ergebnisse, die spez. Wärmen von Kadmiumsulfatlösungen verschiedener Konzentration betreffend, hier zusammenstellen (Tabelle 4) geben wir unsere Resultate für einige Messungen an KCl-Lösungen, die zur Prüfung der Methode angestellt wurden. Wir haben dieses Salz gewählt, da W. R. und C. E. Bousfield vor kurzem diese Lösungen mittels einer genauen Methode nach dieser Richtung untersucht haben. Die von uns benutzten Konzentrationen waren 7·15 und 20·188 Gewichtsprozent (Summe = 100). Die Lösungen waren durch direktes Einwägen hergestellt; ihre Konzentration ermittelten wir durch Dichtebestimmung. Die Resultate (Tabelle 3), welche man auch in Tabelle 4 wiederfindet, sind folgende:

Tabelle 3.

Spez. Wärme von KCl-Lösungen.

Nr. der Tabelle 4	Konzentration in Gewichtsprozenten	Dichte bei 30·00° C.	Spez. Wärme bei 19° C.	Dichte bei 30·00° C. Bousfield	Spez. Wärme bei 19° C. Bousfield	Spez. Wärme bei 18° C. J. Thomsen
4	7·150	1·04119	0·9073	1·04110	0·9089	—
5	7·150	1·04114	0·9082	1·04110	0·9065	0·908
6	7·150	1·04114	0·9076	—	—	—
16	20·188	1·12998	0·7685	1·13005	0·7714	—
17	20·188	1·12998	0·7684	1·13005	0·7716	0·772
18	20·188	1·12998	0·7688	—	—	—

Die Übereinstimmung zwischen unseren Werten und denen von Bousfield ist eine sehr befriedigende.

Tabelle 4.

Versuchs-Nr.	Lösung	Konzentration in Gewichtsprozenten Summe = 100	Spez. Volum bei 30·00° C.	Mittlere Abweichung von der „Umgebung" in C.°	Korrektion für Strahlung in C.°	Widerstand in Ω	Stromstärke (berechnet) in Ampère	Spez. Wärme bei 19° C.	Spez. Wärme bei 19° C. Mittelwert
1	H_2O	—	1·00435	0·076	0·010^5	15·960	0·9344	36·24 } Wasserwert	
2	„	—	1·00435	0·010	0·001^5	15·960	0·9326	36·84 } Wasserwert	**36·90** Wasserwert
3	„	—	1·00435	0·040	0·005^5	15·960	0·9305	36·96 } Wasserwert	
4	KCl (I)	7·15	0·96044	0·020	0·003	15·961	0·8886	0·9073	
5	„	7·15	0·96044	0·020	0·003	15·962^5	0·8879	0·9082	**0·9077**
6	„	7·15	0·96044	0·003	0·000^5	15·961^5	0·8860	0·9076	
7	$CdSO_4$ (I)	7·55	0·93304	0·010	0·001^5	15·961	0·9267	0·9123	**0·9120**
8	„	7·55	0·93300	0·015	0·002^5	15·962	0·9265	0·9117	
9	$CdSO_4$ (K)	5·67	0·95058	0·005	0·000^5	15·964	0·9300	0·9342	**0·9339**
10	„	5·67	0·95060	0·001	0·000	15·964	0·9307	0·9337	
11	$CdSO_4$ (L)	3·79	0·96832	0·015	0·002	15·963	0·9311	0·9527	
12	„	3·79^5	0·96825	0·005	0·000^5	15·964	0·9302	0·9547	**0·9544**
13	„	3·79	0·96825	0·001	0·000	15·965	0·9302	0·9541	
14	$CdSO_4$ (M)	1·89	0·98624	—0·005	—0·000^5	15·965	0·9301	0·9766	**0·9763**
15	„	1·89	0·98624	—0·007	—0·001	15·965	0·9319	0·9760	
16	KCl (II)	20·188	0·88498	0·000	0·000	15·966	0·8845	0·7685	
17	„	20·188	0·88498	0·010	—0·001^5	15·966	0·8843	0·7684	**0·7686**
18	„	20·188	0·88498	0·007	—0·001	15·967	0·8842	0·7688	
19	$CdSO_4$ (A)	44·62	0·60961	—0·008	—0·001	15·968	0·9273	0·5725	
20	„	44·63	0·60953	—0·004	—0·000^5	15·968	0·9045	0·5725	**0·5725**
21	„	44·62^5	0·60957	—0·014	—0·002	15·968	0·9045	0·5724	

17	„	20·188	0·88498	0·010	$-0·001^{5}$	15·966	0·8843	0·7684	**0·7686**
18	„	20·188	0·88498	0·007	—0·001	15·967	0·8842	0·7688	
19	$CdSO_4$ (A)	44·62	0·60961	—0·008	—0·001	15·968	0·9273	0·5725	
20	„	44·63	0·60953	—0·004	$-0·000^{5}$	15·968	0·9045	0·5725	**0·5725**
21	„	$44·62^{5}$	0·60957	—0·014	—0·002	15·968	0·9045	0·5724	
22	$CdSO_4$ (B)	$43·30^{5}$	0·62031	0·000	0·000	15·968	0·9045	0·5832	**0·5833**
23	„	$43·30^{5}$	0·62030	0·004	$0·000^{5}$	15·968	0·9045	0·5833	
24	$CdSO_4$ (C)	37·54	0·66794	0·000	0·000	15·968	0·8999	0·6317	**0·6317**
25	„	37·54	0·66794	0·000	0·000	15·969	0·8999	0·6316	
26	$CdSO_4$ (D)	$32·49^{5}$	0·71038	0·000	0·000	15·970	0·9022	0·6742	**0·6744**
27	„	32·48	0·71028	0·000	0·000	15·971	0·9022	0·6745	
28	$CdSO_4$ (E)	$27·51^{5}$	0·75330	0·000	0·000	15·971	0·9057	0·7189	**0·7188**
29	„	27·52	0·75325	—0·006	—0·001	15·971	0·9058	0·7188	
30	$CdSO_4$ (F)	22·51	0·79715	0·005	$0·000^{5}$	15·971	0·9170	0·7639	**0·7637**
31	„	22·52	0·79706	0·000	0·000	15·972	0·9208	0·7636	
32	$CdSO_4$ (G)	17·51	0·84172	0·007	0·001	15·972	0·9245	0·8113	**0·8112**
33	„	17·52	0·84166	—0·004	$-0·000^{5}$	15·972	0·9249	0·8110	
34	H_2O	—	1·00435	—0·007	—0·001	15·972	0·9292	36·61 } Wasserwert [1]	**36·58** Wasserwert
35	„	—	1·00435	—0·016	$-0·002^{5}$	15·972	0·9291	36·56	
36	$CdSO_4$ (H)	12·52	0·88708	—0·004	$-0·000^{5}$	15·973	0·9245	0·8614	**0·8612**
37	„	12·53	0·88704	0·000	0·000	15·973	0·9242	0·8611	
38	$CdSO_4$ (I)	7·52	0·93328	0·003	$0·000^{5}$	15·973	0·9256	0·9117 [2]	

[1]) Diese Bestimmungen wurden nach Abschluss der vorangehenden ausgeführt zwecks näherer Kontrolle des Wasserwertes.

[2]) Dieser Versuch wurde am Ende der Untersuchung ausgeführt mit einer frisch hergestellten Lösung, um hiermit den Anschluss an die früheren Messungen (vgl. Nr. 7) zu kontrollieren.

19. Ferner sei darauf hingewiesen, dass in der Literatur Beobachtungen von Julius Thomsen beschrieben sind[1]), die sich mit den unseren vergleichen lassen. Berechnet man nämlich nach der Methode der kleinsten Quadrate aus Thomsens Beobachtungen die Abhängigkeit der spez. Wärme von KCl-Lösungen bei 18° C. von deren Konzentration, so ergeben sich die in der letzten Spalte von Tabelle 3 verzeichneten Werte.

20. Wir versuchten mittels der Methode der kleinsten Quadrate eine quadratische Gleichung zu finden, die die spez. Wärme von Kadmiumsulfatlösungen als Funktion der Konzentration darstellt. Wir benutzten bei der Berechnung die Mittel der spez. Wärmen, wie sich dieselben für Lösungen von annähernd gleicher Konzentration ergeben hatten (Lösung A, B, C usw. in Tabelle 4). Die quadratische Gleichung nimmt folgende Form an:

$$w_x = 0{\cdot}9992 - 1{\cdot}14437\,x + 0{\cdot}42990\,x^2.$$

Wie die Tabelle 5 zeigt, liefert diese Gleichung Werte für w_x, die eine systematische Abweichung aufweisen; dies war für uns der Grund, eine bessere Interpolationsgleichung zu suchen. Dass die von Mathias[2]) gegebene Gleichung, welche gleichfalls nur zwei Konstanten enthält, die Resultate nicht beschreibt, ergab sich alsbald bei der diesbezüglichen Berechnung. In sehr befriedigender Weise dagegen beschreibt, wie Tabelle 5, Spalte 8 zeigt, eine kubische Gleichung den Tatbestand. Dieselbe wurde gleichfalls aus unserem Versuchsmaterial mittels der Methode der kleinsten Quadrate abgeleitet. Dieselbe lautet:

$$w_x = 0{\cdot}9992 - 1{\cdot}2022\,x + 0{\cdot}839206\,x^2 - 0{\cdot}647905\,x^3.$$

Sowohl hier wie in der vorangehenden Gleichung für w_x ist x die Konzentration in Gewichtsprozenten (Summe = 1·0000).

21. Nebenbei sei noch bemerkt, dass wir versucht haben, eine einfachere Gleichung abzuleiten, in welcher der Zusammenhang zwischen dem Wasserwerte pro Volumeneinheit (berechnet als Verhältnis der spez. Wärme und dem spez. Volumen der Lösung, beide bei 19° C. bestimmt) ins Auge gefasst wurde. Zwar ergibt sich, dass die Änderung des Wasserwertes pro Volumeneinheit selbst bei grossen Änderungen in der Konzentration nur gering ist, eine einfache Beziehung findet man aber auf diesem Wege nicht.

[1]) Systematische Durchführung thermochemischer Untersuchungen, Stuttgart 1906, S. 112. Die Bestimmungen von Thomsen stimmen vorzüglich mit denen Marignacs, Ann. d. Chim. et de Phys. (5) 8, 410 (1876).

[2]) Journ. d. Phys. (2) 8, 204 (1889).

Tabelle 5.

Tabelle 5.

Konzentration				Spez. Wärme berechnet nach der quadratischen Gleichung	Berechnet — gefunden $\times 10^3$	Spez. Wärme berechnet mittels kubischer Gleichung	Berechnet — gefunden $\times 10^3$	Spez. Volumen bei 19° C.	Wasserwert pro ccm Lösung bei 19° C.
Gewichtsprozent der Lösung Summe = 100	Molprozent der Lösung Summe = 100	1 Mol $CdSO_4$ auf n. Mol H_2O	Spez. Wärme bei 19° C.						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
—	—	∞	0·9992	(0·9992)	(0·0)	(0·9992)	(0·0)	1·00157	0·9976
1·89	0·1663	600·66	0·9763	0·9777	+ 1·4	0·9768	+ 0·5	0·98341	0·9928
3·79	0·3393	293·74	0·9544	0·9564	+ 2·0	0·9548	+ 0·4	0·96541	0·9886
5·67	0·5168	192·51	0·9339	0·9357	+ 1·8	0·9336	— 0·3	0·94768	0·9855
7·55	0·7008	141·69	0·9120	0·9146	+ 2·8	0·9129	+ 0·9	0·93007	0·9805
12·53	1·2224	80·78	0·8612	0·8626	+ 1·4	0·8605	— 0·7	0·88405	0·9742
17·51	1·8014	54·51	0·8112	0·8120	+ 0·8	0·8109	— 0·3	0·83873	0·9672
22·52	2·450	39·81	0·7637	0·7633	— 0·4	0·7636	— 0·1	0·79412	0·9617
27·52	3·177	30·47[5]	0·7188	0·7169	— 1·9	0·7184	— 0·4	0·75043	0·9579
32·49	3·993	24·04[5]	0·6744	0·6728	— 1·6	0·6750	+ 0·6	0·70770	0·9530
37·54	4·938	19·25	0·6317	0·6302	— 1·5	0·6319	+ 0·2	0·66553	0·9492
43·30	6·191	15·15	0·5833	0·5843	+ 1·0	0·5834	+ 0·1	0·61820	0·9435
44·63	6·512	14·35[5]	0·5725	0·5741	+ 1·6	0·5722	— 0·3	0·60751	0·9424

22. Unsere Untersuchung über die spez. Wärme von Kadmiumsulfatlösungen verschiedener Konzentration ergibt ausserdem, dass das von Thomsen und von Berthelot und nach deren Vorgang von fast allen Forschern befolgte Verfahren zur Berechnung der spez. Wärme von Lösungen unzulässig ist, falls es sich um die Berechnung genauer thermochemischer Messungen handelt. Dieses Verfahren geht bekanntlich dahin, dass als Wasserwert der Lösung der des darin vorhandenen Wassers in Rechnung gesetzt wird. Die so gefundenen spez. Wärmen von Lösungen können, selbst bei verdünnten Lösungen, ziemlich erhebliche Abweichungen gegen die richtigen, auf direktem Wege ermittelten Werte aufweisen, wie sich aus Tabelle 6 ergibt.

Tabelle 6.

Spez. Wärmen von $CdSO_4$-Lösungen bei 19° C.

Konzentration in Gewichtsprozenten Summe = 100	Berechnet nach Berthelot-Thomsen	Direkte Bestimmung	Differenz in ‰
1·89	0·9811	0·9763	− 5
3·79	0·9621	0·9544	− 8
5·67	0·9433	0·9339	−10
7·55	0·9245	0·9120	−13
12·53	0·8747	0·8612	−15
17·51	0·8249	0·8112	−17
22·52	0·7748	0·7637	−14
27·52	0·7248	0·7188	− 9
32·49	0·6751	0·6744	− 1
37·54	0·6246	0·6317	+11
43·30	0·5670	0·5833	+28
44·63	0·5537	0·5725	+36

23. Wir werden später, bei der Verwendung der hier bestimmten Zahlenwerte, Gelegenheit haben, auf mehrere Punkte zurückzukommen. Hier sei nur betont, dass die von uns ermittelten spez. Wärmen von Kadmiumsulfatlösungen ganz erheblich von denen abweichen, die H. B. Holsboer[1]) dafür gefunden hat. Unsere Bedenken gegen die von diesem Forscher benutzten, ungenauen Methoden hoffen wir dann gleichzeitig auseinanderzusetzen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 39, 691 (1902).

Zusammenfassung.

1. Es wurde ein elektrisches, adiabatisches Kalorimeter beschrieben; dessen Verwendung zur Bestimmung der spez. Wärme von Elektrolytlösungen wurde erörtert.

2. Dieses Kalorimeter wurde benutzt zur Bestimmung der spez. Wärme bei 19° C. von Kadmiumsulfatlösungen im Konzentrationsintervall 1·89—44·6 Gewichtsprozent, und zwar mit einer Genauigkeit von $^1/_2$ Promille.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium.
Februar 1920.

Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffperoxyds in Gegenwart von Eisenionen.

Von

Joseph von Bertalan.

(Eingegangen am 30. 5. 20.)

Die Zersetzung der H_2O_2-Lösung in Gegenwart von Eisenverbindungen haben schon mehrere Forscher untersucht. Während darüber alle einig sind, dass die Eisenverbindungen diese Zersetzung katalysieren, weichen ihre Meinungen bezüglich der Ursache des katalysierenden Vorgangs wesentlich voneinander ab. Nicht selten sind ihre Auffassungen zueinander ganz gegenteilig! Systematische Prüfungen und Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen wurden aber von keiner Seite ausgeführt.

Spring[1]) bestätigt wohl die Reaktionsgeschwindigkeit der Zersetzung von H_2O_2-Lösung so, dass er die unter gleichen Zeiten entstehende Änderung im Titer der sich zersetzenden H_2O_2-Lösung auch graphisch veranschaulicht. Seine Methode entspricht aber einer nach dem Prinzip der chemischen Mechanik durchgeführten Untersuchung noch nicht.

Bredig[2]) bemerkt nun in seiner allgemein bekannten Arbeit, dass er die Ordnungszahl der Zersetzung von H_2O_2-Lösungen in Gegenwart des Eisensulfats mit den gewöhnlichen chemisch-kinetischen Methoden zu bestätigen gar nicht versuchen mochte.

Die bis jetzt ausgeführten Untersuchungen sind nicht nur in der Hinsicht mangelhaft, dass sie den Mechanismus der durch Eisen verursachten katalytischen Zersetzung von H_2O_2-Lösung nicht aufklären

[1]) Bull. de l'Acad. de Belgique 3, 30, 32 (1895), (D. Z.).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie 31, 274.

und so keine Ordnungszahl, keine Geschwindigkeitskonstante ausrechnen, sondern sie lassen uns auch in der wichtigen Frage in voller Ungewissheit, welchen Einfluss das kolloidale oder nach anderer Weise niedergeschlagene Eisen oder besonders das Eisenion auf die Zersetzung von H_2O_2-Lösung ausübt.

Der Einfluss der Eisenionen[1]) ist aus der Arbeit keines Autors ersichtlich; sie haben nämlich die Hydrolyse der Eisensalze keineswegs verhindert sondern gerade hervorgerufen und mussten eben darum überall mit der Bildung eines kolloidalen oder auch eines nichtkolloidalen Ferrihydrats rechnen. Diese Erscheinungen veranlassten mich, in dieser Arbeit dies als Gegenstand einer chemisch-kinetischen Untersuchung zu wählen, um den Einfluss der Eisenionen auf die Zersetzung von H_2O_2-Lösung feststellen zu können. Meine Forschungen bezweckten nicht nur in dieser Richtung vollendeten Experimentaluntersuchungen zu ergänzen, sondern auch jene, in der Literatur sehr verbreitete, aber durchaus nicht wahrscheinliche Ansicht zu prüfen, dass sich die Zersetzung von H_2O_2-Lösung in Gegenwart der verschiedenen Eisenionen (Ferro- und Ferriionen) auch verschieden abspiele.

Arbeitsweise.

Zwecks Zuverlässigkeit meiner Experimentaluntersuchungen habe ich die käufliche H_2O_2-Lösung derart gereinigt, dass ich die konzentrierte, 30-prozentige H_2O_2-Lösung im Vakuum unter 40—50 mm Druck herabdestillierte. Das so gewonnene Destillat wurde mit Barytwasser im Überschuss geschüttelt. Der Überschuss von Barytwasser wurde dann durch Einleitung von Kohlensäure beseitigt.

Die abfiltrierte Lösung habe ich von neuem im Vakuum mit Sorgfalt destilliert, ein Viertel des Destillats weggegossen und das übrige Destillat zwecks Bereitung von H_2O_2-Lösungen verdünnt. Das käufliche Ferrosulfat wurde durch doppeltes Umkristallisieren gereinigt. Aus dem so gewonnenen Präparate bereitete ich eine Lösung von 0·5 Mol.

Bei den Versuchen gebrauchte ich einen **Ostwald**schen Thermostaten mit einem geeigneten Thermoregulator.

Alle Versuche wurden im vollen Dunkel durchgeführt. Die Temperatur wurde mit einem in 0·1° eingeteilten Normalthermometer gemessen.

Die Konzentration des H_2O_2 im Reaktionsgemische wurde durch Titrieren mit 0·1 norm. $KMnO_4$ bestimmt.

---

[1]) D. Z. **71**, 204—237; Journ. Soc. Chem. Ind. **32**, 889 (1913); Chem. Zentralbl. **22**, 1333 (1908).

Da auch die im Reaktionsgemische vorhandenen Ferrosalze beim Titrieren Kaliumpermanganat verbrauchen und so es auf allerhand Schwierigkeiten gestossen wäre, die Zersetzung auf analytischem Wege zu kontrollieren, habe ich das Ferrosalz nur in solch kleinen Konzentrationen angewendet, dass dies eine im Verhältnisse zum H_2O_2 zu vernachlässigende Menge $KMnO_4$ verbrauchte.

Zwecks Reaktionsgeschwindigkeitssteigerung wählte ich die Versuchstemperatur zu 40° C.

Zum Feststellen der spontanen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds wurden Blindversuche angestellt. Es wurde ein Reaktionsgemisch angewendet, welches an H_2O_2 ungefähr von 0·05 und an H_2SO_4 0·01 molar war. Bei diesen Versuchen beobachtete ich die spontane Zersetzung 1—2 Stunden und fand dieselbe verschwindend klein. Während dieser Zeit zersetzte sich kaum 1 % des Wasserstoffsuperoxyds.

I. Die Bestimmung der Reaktionsordnungszahl.

Bedeutet c_0 die Konzentration des umzuwandelnden Stoffes in jenem Zeitpunkte t_0, in welchem man den zeitlichen Verlauf der Reaktion zu beobachten beginnt, d. h. die Anfangskonzentration, so ist die Integralformel der bekannten Differentialgleichung:

$$\frac{dc}{dt} = k \cdot c^n; \qquad \frac{1}{(n-1)(t-t_0)} = \frac{c_0^{n-1} - c^{n-1}}{c_0^{n-1} \cdot c^{n-1}} = k = \text{konst.}$$

im Falle $n = 1$

$$\frac{1}{t-t_0} \cdot \log \text{nat} \frac{c_0}{c}$$

oder einfacher

$$\frac{2 \cdot 3026}{t} \log \frac{c_0}{c} = k = \text{konst.}$$

im Falle $n = 2$

$$\frac{1}{t-t_0} \cdot \frac{c_0 - c}{c_0 \cdot c} = k = \text{konst. usw.}$$

Zum Gebrauch dieser Gleichungen habe ich bei den Anfangskonzentrationen 0·04175, 0·0208 und 0·0106 Mol. H_2O_2 drei Versuche ausgeführt. Die Konzentrationen von Ferrosulfat und von Schwefelsäure waren in allen dreien Versuchen gleich, d. h. 0·0025 bzw. 0·01 molar.

Es bedeute c_0 die Konz. des H_2O_2;
" " c_1 " " " $FeSO_4$;
" " c_2 " " " H_2SO_4.

1. Versuch.

$c_0 = 0{\cdot}05$ [1] $\quad c_2 = 0{\cdot}01$
$c_1 = 0{\cdot}0025 \quad T = 40°$ C.

t	20 ccm Reaktionsgemisch verbrauchte ccm 0·1 norm. $KMnO_4$	c	$\frac{2{\cdot}3026}{t} \log \frac{c_0}{c}$	$\frac{1}{t-t_0} \cdot \frac{c_0-c}{c_0 \cdot c} \cdot 10^3$
0′	16·70	0·04175 [2]	—	—
15′	12·50	0·03225	0·0172	470
30′	9·30	0·02325	0·0195	635
45′	7·05	0·017625	0·0192	729
60′	5·20	0·01300	0·0196	882
		Mittelwert:	0·0187	

2. Versuch.

$c_0 = 0{\cdot}025 \quad c_2 = 0{\cdot}01$
$c_1 = 0{\cdot}0025 \quad T = 40°$ C.

t	20 ccm R.-G. verbrauchte ccm 0·1 norm. $KMnO_4$	c	$\frac{2{\cdot}3026}{t} \log \frac{c_0}{c}$	$\frac{1}{t-t_0} \cdot \frac{c_0-c}{c_0 \cdot c} \cdot 10^3$
0′	16·70	0·0208	—	—
15′	12·50	0·0156	0·0191	1068
45′	7·60	0·0085	0·0199	1546
75′	4·05	0·0057	0·0173	1698
		Mittelwert:	0·0188	

3. Versuch.

$c_0 = 0{\cdot}0125 \quad c_2 = 0{\cdot}01$
$c_1 = 0{\cdot}0025 \quad T = 40°$ C.

t	20 ccm R.-G. verbrauchte ccm 0·1 norm. $KMnO_4$	c	$\frac{2{\cdot}3026}{t} \log \frac{c_0}{c}$	$\frac{1}{t-t_0} \cdot \frac{c_0-c}{c_0 \cdot c} \cdot 10^3$
0′	16·90	0·0106	—	—
15′	12·70	0·00793	0·0193	2118
45′	7·70	0·00475	0·0178	2589
75′	4·40	0·00275	0·0180	3590
		Mittelwert:	0·0183	

[1] Vor Zusammenmischen.
[2] Anfangskonzentration (nach Zusammenmischen).

Indem ich *n* einmal gleich eins, dann gleich zwei setzte, habe ich aus den Versuchsdaten nach den Formeln für monomolaren bzw. bimolaren Verlauf den Wert von *k* ausgerechnet.

Der Wert von *n*, bei welchem die ermittelten *k*-Werte sich nicht ändern (innerhalb der Versuchsfehlergrenze) gibt den richtigen Wert d. h. die Molzahl.

Diese auf die geprüfte Reaktion angewendete Methode führte insofern zu einem Resultate als — wie aus den Daten der Versuche ersichtlich — der die monomolare Umwandlung charakterisierende Ausdruck zwischen den Grenzen der Versuchsfehler konstant ist, während die die bimolare Reaktion charakterisierende Gleichung keine konstante Werte gibt.

Ausser dieser Methode habe ich die Ordnungszahl gesondert mit der Methode von Ostwald festgestellt, indem ich jene Zeiträume aussuchte, in welchen der gleiche Bruchteil des sich umwandelnden Stoffes (deren Wert drückt der in der Tabelle 1 enthaltene Buchstabe *r* aus) bei verschiedenen Anfangskonzentrationen sich zersetzt.

Im Falle einer monomolaren Reaktion sind diese Zeiträume ganz gleich, bei einer bimolaren Reaktion sind sie der zweiten Potenz der Anfangskonzentrationen umgekehrt proportional usw.

Aus den unter Nr. 1, 2, 3 mitgeteilten Versuchsdaten stellte ich mittels graphischer Interpolation die Zeiten fest, in den das

$$\frac{1}{3} - cl, \quad \frac{1}{2} - c, \quad \frac{2}{3} - cl$$

des Wasserstoffsuperoxyds bei den Anfangskonzentrationen 0·04175, 0·0208 und 0·0106 Mol. sich umwandelte. Die Resultate meiner Rechnungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Aus der Tabelle 1 wird ersichtlich, dass die Zeiträume, in welchen derselbe Bruchteil des Wasserstoffsuperoxyds sich zersetzt, sehr nahe gleich sind. Die Reaktion ist also monomolar. Um für das monomolare Wesen der Reaktion weitere Beweise zu erhalten, habe ich die Molzahl auch nach der Methode von van't Hoff aus den Werten der bei verschiedenen Konzentrationen festgestellten Anfangsgeschwindigkeiten bestimmt.

Diese Methode gibt deshalb einen ausgezeichneten Beweis, weil die reaktionsstörenden Momente an dem Anfang der Reaktion, wo die Konzentrationen der Reaktionsprodukte noch sehr klein sind, ebenfalls sehr gering sein können.

Tabelle 1.

Nr. der Versuche	c_0'	c_0''	$r=\frac{1}{3}$				$r=\frac{1}{2}$				$r=\frac{2}{3}$			
			t'	t''	$\frac{t'}{t''}$	$\frac{c_0''}{c_0'}$	t'	t''	$\frac{t'}{t''}$	$\frac{c_0''}{c_0'}$	t'	t''	$\frac{t'}{t''}$	$\frac{c_0''}{c_0'}$
1 u. 2	0·04175	0·0208	21·8	20·0	1·09	0·49	34·6	34·0	1·01	0·49	53·0	53·0	1·00	0·49
1 „ 3	0·04175	0·0106	21·8	21·0	1·03	0·25	34·6	34·8	0·99	0·25	53·0	53·4	0·99	0·25
2 „ 3	0·0208	0·0106	20·0	21·0	0·95	0·50	34·0	34·8	0·97	0·50	53·0	53·4	0·99	0·50

Nach dieser Methode gibt die folgende Gleichung den Wert der Molzahl

$$n = \frac{\log \frac{dc_0'}{dt} - \log \frac{dc_0''}{dt}}{\log c_0' - \log c_0''},$$

in welcher $\frac{dc_0'}{dt}$ den Wert der Reaktionsgeschwindigkeit bei c_0' und $\frac{dc_0''}{dt}$ dasselbe bei c_0''-Konzentration ausdrückt. Die Ausrechnungen im Sinne dieser Gleichung ergeben die in der Tabelle 2 zusammengestellten Werte.

Tabelle 2.

Nr. der Versuche	c_0'	$-\frac{\Delta c_0'}{\Delta t}$	c_0''	$-\frac{\Delta c_0''}{\Delta t}$	$\frac{\log \frac{\Delta c_0'}{\Delta t} - \log \frac{\Delta c_0''}{\Delta t}}{\log c_0' - \log c_0''}$
1 und 2	0·04175	0·00063	0·0208	0·00035	0·84
1 „ 3	0·04175	0·00063	0·0106	0·00018	0·93
2 „ 3	0·0208	0·00035	0·0106	0·00018	1·02
					Mittelwert: 0·93

Die nach dieser Methode ausgemittelte Molzahl ist ebenso nahe gleich eins, wie die nach der vorigen Methode ausgerechnete, demzufolge spricht dieser Umstand auch für das monomolare Wesen der Reaktion. Es ist also als eine bewiesene Tatsache zu betrachten, dass das Wasserstoffsuperoxyd in der Reaktion mit einem Molekül teilnimmt.

II. Die Zersetzungsgeschwindigkeit von H_2O_2-Lösung in Gegenwart der Ferrosalze.

Die Hydrolyse der Ferrosalze wurde durch Anwendung von Schwefelsäure verhindert und so konnte die katalysierende Wirkung von Ferroionen allein gemessen werden.

Bevor aber dieser eigentliche Zweck verwirklicht werden konnte, schien es auch schon im Interesse der über diese Frage in der Literatur publizierten Ansichten zweckmässig, die Wirkung der Schwefelsäure und überhaupt des sauren Mediums auf die Zersetzung von H_2O_2-Lösung zu prüfen. Deswegen hielt ich in der ersten Gruppe der Versuche die Konzentration des Ferrosulfats konstant gleich 0·0025, änderte aber die Schwefelsäurekonzentration zwischen 0·1—0·001 Mol.

4. Versuch.

$c_0 = 0·05$ $c_2 = 0·02$
$c_1 = 0·0025$ $T = 40°$ C.

t	20 ccm R.-G. verbrauchte ccm 0·1 norm. $KMnO_4$	c	x	k
0′	18·90	0·04725	—	—
30′	15·10	0·03775	0·0095	0·00748
60′	12·00	0·03000	0·01725	0·00756
150′	5·90	0·01475	0·03250	0·00776
			Mittelwert:	0·00760

5. Versuch.

$c_0 = 0·05$ $c_2 = 0·05$
$c_1 = 0·0025$ $T = 40°$ C.

t	20 ccm R.-G. verbrauchte ccm 0·1 norm. $KMnO_4$	c	x	k
0′	18·60	0·04650	—	—
30′	16·70	0·04175	0·00175	0·00357
60′	15·30	0·03825	0·00825	0·00326
90′	13·70	0·03425	0·01225	0·00340
120′	12·30	0·03075	0·01575	0·00345
150′	11·30	0·02825	0·01725	0·00334
245′	7·70	0·01915	0·02735	0·00352
			Mittelwert:	0·00342

6. Versuch.

$c_0 = 0{\cdot}05 \qquad c_2 = 0{\cdot}1$
$c_1 = 0{\cdot}0025 \qquad T = 40°$ C.

t	20 ccm R.-G. verbrauchte ccm 0·1 norm. $KMnO_4$	c	x	k
0′	18·70	0·0471	—	—
90′	16·45	0·04113	0·00597	0·00151
120′	15·70	0·0393	0·0078	0·00151
180′	14·40	0·0360	0·0111	0·00150
240′	13·25	0·03313	0·01397	0·00147
300′	12·20	0·0305	0·0166	0·00145
420′	10·00	0·0250	0·0221	0·00151
480′	9·30	0·0233	—	—
			0·0248	0·00147
			Mittelwert:	0·00150

7. Versuch.

$c_0 = 0{\cdot}05 \qquad c_2 = 0{\cdot}005$
$c_1 = 0{\cdot}0025 \qquad T = 40°$ C.

t	20 ccm R.-G. verbrauchte ccm 0·1 norm. $KMnO_4$	c	x	k
0′	16·50	0·0404	—	—
10′	11·10	0·0272	0·0132	0·0395
30′	5·30	0·0130	0·0274	0·0378
40′	3·70	0·00925	0·03125	0·0368
50′	2·40	0·00650	0·0399	0·0365
			Mittelwert:	0·0377

8. Versuch.

$c_0 = 0{\cdot}05 \qquad c_2 = 0{\cdot}001$
$c_1 = 0{\cdot}0025 \qquad T = 40°$ C.

t	20 ccm R.-G. verbrauchte ccm 0·1 norm. $KMnO_4$	c	x	k
0′	12·90	0·0323	—	—
5′	9·90	0·0248	0·0075	0·0553
10′	7·80	0·0195	0·0128	0·0504
15′	6·35	0·0159	0·0164	0·0473
20′	5·40	0·0135	0·0188	0·0436
25′	4·60 starke Gelbung	0·0115	0·02075	0·0413

9. Versuch.

$c_0 = 0{\cdot}05$ $c_2 = 0{\cdot}001$
$c_1 = 0{\cdot}0025$ $T = 40°$ C.

t	20 ccm R.-G. verbrauchte ccm 0·1 norm. $KMnO_4$	c	x	k
0′	12·90	0·0323	—	—
5′	9·90	0·0245	0·0078	0·0553
10′	7·80	0·0195	0·0128	0·0504
15′	6·35	0·0159	0·0164	0·0473
20′	5·40	0·0135	0·0188	0·0436
25′	4·60	0·0115	0·0208	0·0413
35′	3·60	0·0090	0·0233	0·0364
45′	2·80	0·0070	0·0253	0·0349
	gelber Niederschlag			

Die Zusammenstellung der erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten beweist, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit von H_2O_2-Lösung eine einfache Funktion der Schwefelsäurekonzentration und mit ihr umgekehrt proportional ist.

Den Zusammenhang zwischen Zersetzungsgeschwindigkeit und Schwefelsäurekonzentration beweist Tabelle 3.

Tabelle 3. $c_{H_2SO_4} = 0{\cdot}0025$

$c_{H_2SO_4}$	k	$c_{H_2SO_4} \cdot k \cdot 10^6$
0·001*	0·0533 — 0·0340	55 — 34
0·005	0·0377	188
0·01	0·0187	187
0·02	0·00760	152
0·05	0·0342	171
0·1	0·0150	150

Die Mittelwerte der Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Versuche multipliziert mit der Schwefelsäurekonzentration und 10^6 — wie aus Tabelle 3 ersichtlich — geben annähernd gut übereinstimmende Konstante.

Es ist aber zu bemerken — worauf schon hingewiesen wurde — dass diese Proportionalität bei 0·001 Mol.-Schwefelsäurekonzentration (bezeichnet mit * in Tabelle 3) noch nicht einmal annähernd besteht.

Bei diesen Versuchen nämlich ist aber der Wert des $c_{H_2SO_4} \cdot k \cdot 10^6$ Produktes 55·3 — 34·0; also ungefähr ein Drittel jener, die bei den anderen Versuchen ermittelt wurde.

Dieser kleinere Wert und das beobachtete Abnehmen der Geschwindigkeitskonstante im Laufe der Reaktion sind darauf zurückzuführen, dass eine Hydrolyse grösseren Betrages infolge der geringen Schwefelsäurekonzentration aufgetreten ist; dieselbe wurde einerseits durch Gelbwerden der Lösung, andererseits durch Ausscheidung eines Niederschlages verraten.

Da die Produkte der Hydrolyse — wie dies auch aus den erwähnten Messungen Bredigs deutlich konstatiert werden kann — keineswegs so aktiv sind, wie das nicht hydrolysierte Ferrosulfat, ist der verhältnismässig kleine Wert der Geschwindigkeitskonstante zu verstehen.

Das Ergebnis meiner Versuche ist, dass die Hydrolyse für die Katalyse nur schädlich sein kann, weil sie die Verminderung des aktiven nicht hydrolysierten Eisens hervorruft. Eben deshalb muss im Interesse der Reaktionsbeschleunigung die Hydrolyse womöglich beseitigt werden.

Wenn man also den 8. und 9. Versuch ausser Betracht lässt, wird aus der Tabelle 3 klar: Die Schwefelsäure hemmt die Zersetzung der H_2O_2-Lösung im Vorhandensein von $FeSO_4$, ändert aber jedoch an der Molzahl der Reaktion nichts und es zeigt sich das Resultat, dass sich bei verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen nur verschiedene Geschwindigkeitskonstante ergeben.

Die Aufgabe der Versuchsgruppe 10—12 war zu beweisen, wie die Reaktionsgeschwindigkeit sich ändert, wenn man bei konstant halten der Schwefelsäurekonzentration die Ferrosulfatkonzentration ändert. Dies bezweckten die drei Versuche, wo die Ferrosulfatkonzentration zwischen 0·005 und 0·0005 Mol. geändert wurde. Die Ergebnisse der drei vollendeten Versuche 10—12 sind folgende:

10. Versuch. $c_0 = 0{\cdot}05$ $c_1 = 0{\cdot}01$
$c_1 = 0{\cdot}005$ $T = 40^\circ$ C.

t	20 ccm R.-G. verbrauchte ccm 0·1 norm. $KMnO_4$	c	x	k
0′	17·00	0·0425	—	—
10′	11·30	0·02825	0·01245	0·0408
20′	7·60	0·0190	0·0235	0·0408
50′	2·20	0·0055	0·0370	0·0408
			Mittelwert:	0·0408

11. Versuch.

$c_0 = 0{\cdot}05$ $c_2 = 0{\cdot}01$
$c_1 = 0{\cdot}001$ $T = 40°$ C.

t	20 ccm R.-G. verbrauchte ccm 0·1 norm. $KMnO_4$	c	x	k
0′	18·90	0·04725	—	—
15′	17·10	0·04275	0·0045	0·00667
30′	15·30	0·03825	0·0090	0·00705
60′	12·30	0·03075	0·0165	0·00716
120′	8·90	0·02000	0·02725	0·00717
150′	6·30	0·01575	0·03150	0·00732
210′	4·00	0·01000	0·03725	0·00738
			Mittelwert:	0·00714

12. Versuch.

$c_0 = 0{\cdot}05$ $c_2 = 0{\cdot}01$
$c_1 = 0{\cdot}0005$ $T = 40°$ C.

t	20 ccm R.-G. verbrauchte ccm 0·1 norm. $KMnO_4$	c	x	k
0′	21·80	0·0577	—	—
90′	16·90	0·0423	0·0154	0·00344
150′	10·90	0·0348	0·0229	0·00337
210′	11·40	0·0285	0·0292	0·00332
270′	9·40	0·0235	0·0342	0·00333
330′	7·60	0·0190	0·0387	0·00336
390′	6·10	0·0153	0·0424	0·00340
450′	5·00	0·0119	0·0458	0·00343
			Mittelwert:	0·00338

Die aus den einzelnen Versuchen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten stimmen ganz gut überein. Die Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten beweist, dass eine genaue Proportionalität zwischen der Zersetzungsgeschwindigkeit von H_2O_2-Lösung und $FeSO_4$ Konzentration besteht.

Dies wird durch Tabelle 4 bewiesen.

Die Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten aus den verschiedenen Versuchen dividiert mit dem Werte der entsprechenden $FeSO_4$-

Tabelle 4.

$c_{H_2SO_4} = 0{\cdot}01$

c_{FeSO_4}	k	$\frac{k}{c_{FeSO_4}}$
0·005	0·0408	8·1
0·0025	0·0187	7·5
0·001	0·00714	7·1
0·0005	0·00338	6·6

Konzentrationen $\left(\frac{k}{c_{FeSO_4}}\right)$ — wie aus Tabelle 4 ersichtlich — geben annähernd gut übereinstimmende Konstante. Es ist zweifellos, dass bei der Zersetzung von H_2O_2-Lösung bei Verwendung verschiedener Mol.-Konzentrationen Geschwindigkeitskonstanten von verschiedenen Zahlenwerten gewonnen werden. Die Molzahl der Reaktion änderte sich auch hier nicht, sondern es ergab sich das bei den katalytischen Reaktionen bestehende Proportionalitätsgesetz.

Nachdem der Einfluss der Schwefelsäure und des Ferrosulfats auf die Zersetzung abgesondert geprüft ist, können wir zur Erklärung der beobachteten Ergebnisse folgende Hypothese annehmen.

Bei Zersetzung des H_2O_2 ist anzunehmen, dass sich ausschliesslich der dissoziierte Teil des Wasserstoffsuperoxyds zersetzt und zwar nach folgenden Gleichungen:

$$H_2O_2 \rightleftarrows H^+ + HO_2^-$$
$$4HO_2^- = 2H_2O + 3O_2.$$

Ist die Zersetzungsgeschwindigkeit mit der Eisenkonzentration direkt proportional, so können wir die folgende Gleichung als Zersetzungsgleichung aufstellen:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \cdot c_{Fe} \cdot c_{HO_2}. \qquad (1)$$

Demnach wird die Tatsache, warum die Erhöhung der Säurekonzentration, bzw. der H^+-Ionkonzentration die Zersetzung von H_2O_2-Lösung herabsetzt, sehr leicht verständlich, wenn das Massenwirkungsgesetz auf die Dissoziation der H_2O_2-Lösung angewendet wird:

$$K = \frac{c_{H^+} \cdot c_{HO_2^-}}{c_{H_2O_2}},$$

woraus ersichtlich wird, dass, wenn die Konzentration des H^+-Ions durch Zugabe einer beliebigen Säuremenge gesteigert wird, nach unserer

Annahme die Konzentration von HO_2-Ion im selben Masse abnehmen muss. Dies muss natürlich im Sinne unserer Annahme notwendigerweise zur Verlangsamung der Wasserstoffperoxydzersetzung führen.

Wird jetzt einerseits in diesem Sinne obige Differentialgleichung umgewandelt und andererseits aus obiger Gleichung der Wert von $c_{HO_2^-}$ berechnet, d. h.

$$c_{HO_2^-} = K \frac{c_{H_2O_2}}{c_{H^+}}$$

und dieser in Gleichung (1) substituiert, so ist festzustellen

$$\frac{dx}{dt} = K_1 \cdot c_{Fe} \cdot K \frac{c_{H_2O_2}}{c_{H^+}},$$

und wenn statt $k_1 \cdot k$ eine neue Konstante gesetzt wird, wird die folgende Gleichung gewonnen

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{c_{Fe^{++}}}{c_{H^+}} \cdot c_{H_2O_2}.$$

Nach Durchführung der Integration wird erhalten

$$k = \frac{c_{H^+}}{c_{Fe}} \left(\frac{2 \cdot 3026}{t} \cdot \log \frac{c_0}{c} \right).$$

Zur Bestimmung dieser neuerdings definierten Geschwindigkeitskonstanten sind nur die einzelnen Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten der bisherigen sämtlichen Versuche mit dem Quotienten aus der Konzentration des H^+-Ions und des Ferrosulfats $\left(\frac{c_{H^+}}{c_{Fe^{++}}}\right)$ zu multiplizieren.

Statt der Konzentration des Wasserstoffions ist in erster Annäherung die Äquivalentkonzentration der Schwefelsäure, statt Konzentration des Ferroions die Konzentration des Ferrosulfats zu nehmen.

Tabelle 5.

Nr. der Versuche	$c_{H_2SO_4}$	c_{FeSO_4}	k	$k = \frac{c_{H^+}}{c_{Fe^{++}}} \cdot K \cdot 10^3$
1,2 u. 3	0·01	0·0025	0·0186	74·4
7	0·005	0·0025	0·0377	75·4
4	0·02	0·0025	0·00760	60·8
5	0·05	0·0025	0·00342	68·4
6	0·1	0·0025	0·00150	60·0
10	0·01	0·005	0·0408	81·2
11	0·01	0·001	0·00710	71·0
12	0·01	0·0005	0·00338	67·6

Die so gewonnenen Werte, welche mit 10^3 multipliziert in der Tabelle 5 zusammengefasst sind, stimmen ziemlich gut überein. Dieser Umstand scheint unsere Annahme zu bestätigen.

Was die einzelnen auffallenden Abweichungen anbelangt, so sind diese in erster Reihe den bei den Versuchen begangenen Fehlern, andererseits dem Umstand zuzuschreiben, dass wir die Dissoziationsverhältnisse des Ferrosulfats und der Schwefelsäure ausser acht gelassen haben, obgleich dieselben bei den einzelnen Versuchen gewiss verschieden waren.

III. Die Zersetzung von H_2O_2-Lösung in Gegenwart von Ferri-Ionen.

In den bisherigen Versuchen habe ich dem Reaktionsgemisch das Eisen in Gestalt des Ferrosulfats zugesetzt. Mit den folgenden Versuchen bezweckte ich festzustellen, wie sich die Lösungen von H_2O_2 zersetzen, wenn das Eisen im oxydierten Zustande, d. h. in Gestalt von Ferri-Ionen, dem Reaktionsgemisch zugesetzt wird.

Die zu den Versuchen notwendige Ferrisulfatlösung habe ich durch anodische Oxydation der schwefelsauren Lösung von Ferrosulfat hergestellt. Nach beendigter Elektrolyse wurde der Eisen- und Schwefelsäuregehalt der Lösung nach gravimetrischer Methode festgestellt. Die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds habe ich in fünf Versuchen beobachtet, wobei die Konzentration des Reaktionsgemisches nach Verdünnung an $Fe_2(SO_4)_3$ 0·00174, 0·00087, 0·000348 und 0·000174[1]), an Schwefelsäure 0·0118, 0·0059, 0·00236 und 0·00118 war.

13. Versuch.

$c_0 = c_{H_2O_2}$ $c_1 = 2\,c_{Fe_2(SO_4)_3}$ $c_2 = c_{H_2SO_4}$ $c_0 = 0{\cdot}05$ $c_1 = 0{\cdot}00348$ $c_2 = 0{\cdot}0118$ $T = 40^\circ$ C.

t	20 ccm R.-G. verbrauchte ccm 0·1 norm $KMnO_4$	c	x	k
0′	19·30	0·04825	—	—
15′	15·20	0·03800	0·01025	0·0539
30′	12·10	0·03025	0·01800	0·0529
60′	7·40	0·0185	0·02975	0·0545
90′	4·60	0·0115	0·03675	0·0539
				Mittelwert: 0·0538

[1]) Bei den in Gegenwart von Ferri-Ionen ausgeführten Versuchen wurde die Eisenkonzentration als die doppelte $Fe_2(SO_4)_3$-Konzentration ausgedrückt, und so konnten die Resultate der Versuche mit den in Gegenwart von $FeSO_4$ ausgeführten Versuchen unmittelbar verglichen werden.

14. Versuch (parallel).

$c_0 = 0{\cdot}05$ $c_2 = 0{\cdot}0118$
$c_1 = 0{\cdot}00348$ $T = 40°$ C.

t	20 ccm R.-G. verbrauchte ccm 0·1 norm. $KMnO_4$	c	x	k
0′	19·50	0·04875	—	—
15′	15·20	0·03800	0·01075	0·0563
30′	11·80	0·0295	0·01925	0·0569
45′	9·20	0·0230	0·02575	0·0566
60′	7·20	0·0180	0·03075	0·0563
90′	4·60	0·0125	0·03725	0·0546
			Mittelwert:	0·0562

15. Versuch.

$c_0 = 0{\cdot}05$ $c_2 = 0{\cdot}0059$
$c_1 = 0{\cdot}00174$ $T = 40°$ C.

t	20 ccm R.-G. verbrauchte ccm 0·1 norm. $KMnO_4$	c	x	k
0′	19·25	0·048125	—	—
15′	14·70	0·03675	0·011375	0·0610
30′	11·70	0·02775	0·020375	0·0621
45′	8·50	0·02125	0·026875	0·0618
			Mittelwert:	0·0616

16. Versuch.

$c_0 = 0{\cdot}05$ $c_2 = 0{\cdot}00236$
$c_1 = 0{\cdot}00696$ $T = 40°$ C.

t	20 ccm R.-G. verbrauchte ccm 0·1 norm. $KMnO_4$	c	x	k
0′	19·75	0·049375	—	—
15′	14·60	0·036500	0·012875	0·0681
30′	10·80	0·027000	0·022375	0·0681
45′	8·10	0·020250	0·029125	0·0672
60′	6·20	0·01550	0·033875	0·0658
90′	3·40	0·00850	0·040875	0·0663
			Mittelwert:	0·0671

17. Versuch.

$c_0 = 0.05$ $c_2 = 0.00118$
$c_1 = 0.000348$ $T = 40°$ C.

t	20 ccm R.-G. verbrauchte ccm 0·1 norm. $KMnO_4$	c	x	k
0′	19·50	0·0488	—	—
15′	15·40	0·0385	0·0103	0·0536
30′	11·90	0·0298	0·0190	0·0556
45′	9·10	0·0228	0·0260	0·0574
63′	6·80	0·0170	0·0310	0·0568
90′	4·30	0·0108	0·0380	0·0568
			Mittelwert:	0·0561

18. Versuch.

$c_0 = 0.05$ $c_2 = 0.01$
$c_1 = 0.00286$ $T = 40°$ C.

t	20 ccm R.-G. verbrauchte ccm 0·1 norm. $KMnO_4$	c	x	k
0′	18·58	0·02325	—	—
15′	13·43	0·01677	0·00648	0·0762
30′	9·55	0·01194	0·01131	0·0777
45′	6·85	0·008563	0·014687	0·0779
60′	5·23	0·006537	0·016713	0·0737
			Mittelwert:	0·0764

19. Versuch.

$c_0 = 0.05$ $c_2 = 0.01$
$c_1 = 0.000286$ $T = 40°$ C.

t	20 ccm R.-G. verbrauchte ccm 0·1 norm. $KMnO_4$	c	x	k
0′	18·84	0·0236	—	—
30′	17·82	0·0223	0·0013	0·0660
90′	15·55	0·0194	0·0042	0·0762
150′	13·70	0·0171	0·0065	0·0753
210′	11·90	0·0148	0·0088	0·0772
270′	10·70	0·0134	0·0102	0·0760
			Mittelwert:	0·0742

Die neuerdings definierten und so ausgerechneten Geschwindigkeitskonstanten sind bei den einzelnen Versuchen ziemlich übereinstimmend. Die sämtlichen Geschwindigkeitskonstanten sind aus der Tabelle 6 ersichtlich.

Tabelle 6.

Nr. der Versuche	$c_{H_2SO_4}$	$2c_{Fe_2(SO_4)_3}$	$k \cdot 10^3$
13	0·0118	0·00348	53·80
14	0·0118	0·00348	56·20
17	0·00118	0·000174	56·10
15	0·0059	0·00174	61·60
16	0·00236	0·000696	67·10
18	0·01	0·00286	76·40
19	0·01	0·000286	76·20

Die Geschwindigkeitskonstanten wurden ebenso ausgerechnet, wie in der Tabelle 5, d. h. die Geschwindigkeitskonstanten ausgerechnet für monomolare Reaktion, wurden mit dem Quotienten aus der H^+-Ionkonzentration und dem Eisengehalte und nebenbei mit 10^3 multipliziert.

Aus dem Vergleich der Daten dieser und der Tabelle 5 wird ersichtlich, dass die Übereinstimmung der ausgerechneten und ebenso umgestalteten Geschwindigkeitskonstante zufriedenstellend ist.

Was die auch hier vorliegende Abweichung zwischen den einzelnen Geschwindigkeitskonstanten betrifft, so können wir bei dieser Gelegenheit ebenso wie bei der Erörterung der Ergebnisse der Tabelle 5 bemerken, dass dieser Umstand ausser den unvermeidbaren Fehlern den verschiedenen Dissoziationsverhältnissen von $Fe_2(SO_4)_3$ und H_2SO_4 in den verschiedenen Medien zuzuschreiben ist.

Aus den Resultaten der Tabellen 5 und 11 können wir als Ergebnis unserer Forschung beweisen, dass sich die Zersetzung von H_2O_2-Lösung im saurcn Medium, in Gegenwart von Ferriionen in gleicher Weise wie bei Ferroionen abspielt.

Die Katalyse hängt also nicht von der Oxydationsstufe des Eisens, sondern ausschliesslich von der Gesamtmenge des Eisens ab; d. h. ob das Eisen in niedriger oder höherer Oxydationsstufe, — in Ionenform vorhanden ist, ist ein vollkommen nebensächlicher Umstand.

Meine Erfahrungen entscheiden nicht, ob das Eisen einen anderen katalytischen Einfluss in Gestalt von Ferroionen als von Ferriionen

ausübt[1]), d. h. dass die Ferriionen eine direkt verhindernde Wirkung[2]) auf die durch das Eisen bewirkte Katalyse haben.

Die Autoren dieser Auffassungen setzen voraus, dass zwischen Ferroionen und H_2O_2-Lösung eine peroxydartige Verbindung primär entsteht, welche sich periodisch zersetzt und zurückbildet. Und man hält es für ausgeschlossen, dass eine ähnliche Verbindung zwischen Ferriionen und H_2O_2-Lösung zustande kommt, im Sinne der Ostwaldschen Stufenregel[3]).

Daraus schliesst man auf die Verschiedenheit der Zersetzung von H_2O_2-Lösung in Gegenwart von Ferroionen bzw. von Ferriionen. Die Unhaltbarkeit dieser Auffassungen, besonders aber jener, dass Ferriionen einen direkt verhindernden Einfluss auf die Zersetzung der H_2O_2-Lösung ausüben, kann ich ausser durch die oben dargelegte Regelmässigkeit auch mit Hilfe der im Laufe der jetzt zu erwähnenden Beobachtungen beweisen: Als ich das Eisen in Gestalt von Ferriionen dem Reaktionsgemisch zusetzte, erwies es sich auf analytischem Wege mit genauer Pünktlichkeit, dass das angewandte Ferrisulfat kein Ferroion enthält. Nach Beendigung der Reaktion war jedoch die Gegenwart von Ferroionen nachweisbar. Diese Ionen konnten natürlich ausschliesslich aus Reduktion der Ferriionen durch H_2O_2-Lösung entstehen.

Das Wasserstoffperoxyd reagiert nämlich — wie allbekannt — mit Oxydationsmitteln, z. B. mit $KMnO_4$, Cl_2, Br_2, $HBrO_3$ usw. unter Sauerstoffentwicklung, und so steht dem nichts im Wege, dass die H_2O_2-Lösung mit Ferriionen als mit einem Oxydationsmittel nach folgender Gleichung wirke:

$$2Fe^{+++} + H_2O_2 = 2Fe^{++} + O_2 + 2H^+.$$

Die entstehenden Ferroionen werden dann nach folgender Gleichung rückoxydiert:

$$2Fe^{++} + 2H^+ + H_2O_2 = 2Fe^{+++} + 2H_2O.$$

Was die Existenz einer in der Literatur oft erwähnten intermediären Verbindung (eventuell mit einer peroxydartigen Struktur) anbelangt, so ist zu bemerken, dass die gegenwärtigen chemisch-kinetischen Forschungen in dieser Richtung keinerlei Anhaltspunkte bieten. Die Prüfung kann eventuell nach einer anderen Weise, z. B. auf optischem Wege geschehen.

[1]) Mauchot, Zeitschr. f. anorg. Chemie **27**, 404, 420; Lieb. Ann. **325**, 93, 105 (1902); Mauchot und Wilhelms, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3514 (1906).

[2]) Miss C. C. Benson, Journ. Phys. Chem. **7**, 1, 356 (1903).

[3]) D. Z. **22**, 306 (1897); **34**, 252.

Die hier entwickelten verschiedenen Auffassungen können wir der Eulerschen[1]) Annahme unterordnen. In diesem Sinne erklären wir die katalysierende Wirkung der Ferro-Ferriionen durch von denselben hervorgerufene Vermehrung der Konzentration der wirksamen O_2H^--Ionen bzw. durch die Erhöhung des Dissoziationsgrades von Wasserstoffperoxyd.

IV. Der Temperaturkoeffizient der Zersetzungsgeschwindigkeit von H_2O_2-Lösung in Gegenwart der Eisenionen.

Um den Einfluss der Temperatur auf den Wert der Geschwindigkeitskonstante zu bestimmen, habe ich den Versuch mit 0·05 Mol H_2O_2, 0·0025 Mol $FeSO_4$ und 0·01 Mol Schwefelsäure bei 20° C. und 30° C. wiederholt.

20. Versuch.

$T = 20°$ C.

t	20 ccm R.-G. verbrauchte ccm 0·1 norm. $KMnO_4$	c	x	k
0′	15·65	0·039125	—	—
90′	13·25	0·033125	0·0600	0·00740
210′	10·80	0·01700	0·012125	0·00703
330′	8·70	0·02175	0·017375	0·00704
417′	7·90	0·007975	0·019375	0·00754
			Mittelwert:	0·00700

21. Versuch.

$T = 30°$ C.

t	20 ccm R.-G. verbrauchte ccm 0·1 norm. $KMnO_4$	c	x	k
0′	17·80	0·0445	—	—
45′	13·50	0·0338	0·0107	0·02448
75′	11·10	0·0280	0·0165	0·02470
105′	10·30	0·0258	0·0177	0·02072
			Mittelwert:	0·02330

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 198 (1901); 36, 353 (1903); Arch. f. Chemie 1, 527 (1905).

Die bei verschiedenen Temperaturen festgestellten Geschwindigkeitskonstanten sind in der Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7.

Temperatur in Grad C.	k	
20°	0.00702	$\frac{k_{30}}{k_{20}} = 3.3$
30°	0.02330	
30°	0.02330	$\frac{k_{40}}{k_{30}} = 3.2$[1]
40°	0.0744	

Wenn also die Versuchstemperatur von 20° C. auf 30° C., d. h. um 10° C. erhöht wird, wird die Geschwindigkeitskonstante

$$\frac{k_{30}}{k_{20}} = \frac{0.02330}{0.00700} = 3.3 \text{ mal grösser,}$$

und bei weiterer Erhöhung der Temperatur um 10° C. wird der Wert der Geschwindigkeitskonstante wieder in fast dem gleichen Masse sich vergrössern, d. h.

$$\frac{k_{40}}{k_{30}} = \frac{0.0744}{0.02330} = 3.20.$$

Die Geschwindigkeitskonstante wird also bei jedem Temperaturzuwachs von 10° C. im Mittel 3.25 grösser, und so ist zu folgern, dass das Verhältnis zwischen der Temperatur und der Geschwindigkeitskonstante innerhalb der untersuchten Temperaturintervallen durch folgende empirische Formel mit leidlicher Genauigkeit auszudrücken ist:

$$\log k = a + bt.$$

Hierin sind a und b konstante Zahlen, und t bedeutet die in C.° ausgedrückte Temperatur. Zur Ausrechnung der Konstanten a und b genügt die Kenntnis der bei zwei verschiedenen Versuchstemperaturen gefundenen Werte der Geschwindigkeitskonstante und dieser zwei Versuchstemperaturen. In diesem Falle ergeben sich bei Benutzung der in der Tabelle 7 ersichtlichen zwei Resultatpaare (ausgerechnet mit der Methode der kleinsten Quadrate) die folgenden Werte:

$$a = -3.91813$$
$$b = 0.0513235$$

und so

$$\log k = 0.051323\,t - 3.91813.$$

[1]) Aus den Mittelwerten der Versuche unter Nr. 1, 2 und 3.

V. Zusammenfassung.

1. Die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds durch Eisenionen verläuft als eine typische monomolare katalytische Reaktion. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in Gegenwart von Ferro- ebenso wie Ferriionen im sauren Medium mit der Konzentration des Wasserstoffperoxyds und der Eisenionen direkt, und der Konzentration der Wasserstoffionen bzw. der vorhandenen Säure umgekehrt proportional.

2. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist ganz unabhängig davon, ob das Eisen in Form von Ferro- oder Ferriionen dem Reaktionsgemisch zugesetzt wurde. Die jeweilige katalytische Wirkung ist ausschliesslich von der Gesamtmenge des Eisens abhängig.

3. Der Temperaturkoeffizient der Reaktion ist 3·25.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Prof. Dr. J. Gróh (Chemisches Institut der ungarischen tierärztlichen Hochschule in Budapest) für seine Unterweisungen und Ratschläge von Herzen danken.

Die dem Verf. zugesandten Korrekturbogen sind nicht zurückgekommen. Um das Erscheinen des Heftes nicht zu verzögern, musste die Abhandlung von der Redaktion für druckfertig erklärt werden (Red.).

Zur Kenntnis der inneren Reibung binärer Flüssigkeitsgemische[1].

Von

Julius Meyer und Bruno Mylius.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 2. 6. 20.)

I. Einleitung.

Die innere Reibung von Flüssigkeiten ist schon sehr häufig Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen[2]. Dabei wurde wiederholt versucht, zwischen der inneren Reibung und anderen Eigenschaften der untersuchten Flüssigkeiten Beziehungen aufzufinden, ohne dass es

---

[1] Die folgende Untersuchung war im Frühjahr 1914 abgeschlossen worden. Ihre Veröffentlichung ist durch den Krieg und seine Folgen verzögert worden, vor allem aber dadurch, dass Bruno Mylius gefallen ist. Er war am 10. Dezember 1883 in Rathenow geboren, studierte in München und Breslau, war nach seiner Promotion bei W. Herz, Breslau in den Jahren 1909 und 1910 am Kaiserl. Gesundheitsamte in Berlin tätig, um sich dann dem Lehrerberufe in Breslau zuzuwenden. Ein lebendiger, gedankenreicher, schlagfertiger Kopf, von grossem Arbeitsdrange beseelt, lebte er auch in seinem Berufe ganz der Wissenschaft, vor allem der Chemie. Bis zum Kriege war er ein regelmässiges, belebendes Mitglied unseres physikalisch-chemischen Kolloquiums. Die vorliegende Arbeit hat er auf meine Veranlassung hin unternommen. Sie ist seine letzte experimentelle Untersuchung gewesen. Nachdem Bruno Mylius am 3. August 1914 als Vizefeldwebel eingezogen war und die schweren Kämpfe und Strapazen im Osten gut überstanden hatte, ist er als Leutnant und Kompagnieführer am 31. Dezember 1914 bei einem Sturmangriff auf russische Stellungen bei Lopuczno an der Spitze seiner stürmenden Kompagnie schwer verwundet worden und am 11. Januar 1915 in Liegnitz gestorben. Mit ihm ist ein lieber Freund, ein guter Mensch dahingegangen, der in unserem Breslauer Kreise nicht ersetzt werden kann. Sit illi terra levis! *J. M.*

[2] Vgl. z. B. Dunstan and Thole, The Viscosity of Liquids, London 1914. Kremann, Die Eigenschaften der binären Flüssigkeitsgemische. Stuttgart 1916.

aber bisher möglich gewesen ist, die vorhandenen Abhängigkeiten genügend klarzustellen. Weder aus der Dichte der Flüssigkeiten, noch aus der Konstitution ihrer Moleküle oder aus der Grösse der Assoziation und Polymerisation derselben, oder aus der Oberflächenspannung, oder aus den kritischen Daten und anderen Eigenschaften konnte die innere Reibung bisher einwandfrei berechnet werden. Auch die Einführung der Fluidität, des reziproken Wertes der inneren Reibung, hat in diesem Gebiete keinen Fortschritt geschaffen.

Geht man von den reinen Flüssigkeiten zu Gemischen von zwei oder mehr Flüssigkeiten über, so wird dadurch eine neue Veränderliche eingeführt, und die innere Reibung des Systems hängt unter anderem auch von der Zusammensetzung des Gemisches ab. Es liegt daher die Möglichkeit vor, eine Beziehung zwischen der inneren Reibung und der Konzentration des Gemisches aufzufinden. Die zahlreichen Versuche in dieser Richtung sind aber bisher ebenfalls ohne endgültiges und befriedigendes Ergebnis gewesen. Mit Sicherheit scheint aus den bisherigen Untersuchungen aber wohl hervorzugehen, dass die Geschwindigkeit, mit der eine Flüssigkeit durch enge Röhren strömt, in entscheidender Weise von ihrem Molekularzustand, von dem Auftreten polymerer Moleküle, von der Assoziation beeinflusst wird[1]. Ganz entsprechend hängt auch die innere Reibung eines Flüssigkeitsgemisches in erster Linie davon ab, ob jede der beiden Komponenten in sich assoziiert ist und ob ihre Moleküle oder Molekülkomplexe bei der Mischung neue Komplexe bilden, sei es durch Assoziation der beiden Molekülsorten, sei es durch Substitution der zweiten Molekülgattung in einen schon vorhandenen Molekülkomplex der anderen Molekülgattung. Man darf wohl mit Sicherheit annehmen, dass viele Eigenschaften von Flüssigkeitsgemischen, deren Komponenten monomer sind, also im flüssigen Zustande aus denselben Molekeln wie im gasförmigen Zustande bestehen, aus den Eigenschaften dieser Komponenten sich additiv zusammensetzen, wenn diese Bestandteile beim Mischen monomer bleiben, keine Verbindungen, keine Polymerisations- oder Assoziationsprodukte bilden. Fehlt aber bei den Eigenschaften des Gemisches das additive Verhalten, so liegen zweifellos Flüssigkeiten vor, deren Moleküle miteinander Gemische von verschiedenen Komplexen bilden[2]. Über den Gleichgewichtszustand in assoziierten Flüssigkeiten und in

---

[1] Vgl. z. B. Drucker und Kassel, Zeitschr. f. physik. Chemie 76, 367 (1911); Dolezalek und Schulze, Zeitschr. f. physik. Chemie 83, 45 (1913).

[2] Vgl. z. B. Dolezalek und Schulze, loc. cit. S. 76.

ihren Gemischen können wir bisher nur wenig aussagen. Trotzdem haben Drucker und Kassel[1]) eine Untersuchung der inneren Reibung derartiger Flüssigkeitsgemische vorgenommen und festgestellt, dass die Fluiditätskonzentrationskurven stark von der additiven linearen Mittellinie abweichen.

Im Gegensatz zu der üblichen Anschauungsweise sieht C. Drucker[2]) die „normalen" Flüssigkeiten nicht als monomolar, sondern als hochgradig komplex an, während er die „assoziierten" Flüssigkeiten als weitgehend in einfachere Molekeln gespalten betrachtet. In bezug auf die Additivität der Flüssigkeitsgemische führen beide Anschauungen zum gleichen Ergebnis. Das Eintreten der Additivität erfordert in beiden Fällen, dass der Molekularzustand der Flüssigkeiten sich durch das Mischen trotz wechselseitiger Durchdringung nicht ändert. Im ersten Falle müssen die Monomoleküle als solche, im zweiten die Komplexmoleküle als solche erhalten bleiben. Ändert sich aber beim Mischen der Zustand jeder Komponente, indem sich neue Komplexe oder chemische Verbindungen anderer Grösse nach der älteren Anschauung bilden, oder indem nach Drucker das Verhältnis der Konzentrationen der einzelnen Bestandteile in jeder Flüssigkeitskomponente durch die Vermischung geändert wird, so müssen sich auch Abweichungen vom additiven Verhalten zu erkennen geben. Obwohl Druckers Anschauung die in Betracht kommenden Eigenschaften der Flüssigkeiten und ihrer Gemische ebenso gut zu erklären vermag, wie die ältere Annahme es bisher getan hat, sprechen doch gewisse chemische Eigenschaften der flüssigen Stoffe wenig zu ihren Gunsten. Dem Chemiker widerstrebt es, die „normal" sich verhaltenden Kohlenwasserstoffe als hochgradig komplex anzusehen, während die Alkoholkomplexe weitgehend in einfachere Bestandteile zerfallen sein sollen. Aus diesen Gründen haben wir hier noch die ältere Anschauung beibehalten und verstehen unter „normalen" Flüssigkeiten solche, deren Moleküle sich gar nicht oder nur sehr wenig zu grösseren Komplexen zusammenlagern, bei denen also die Moleküle der Flüssigkeit und des darüberstehenden Dampfes beide monomolar sind.

In der vorliegenden Untersuchung haben wir nun im Gegensatz zu Drucker und Kassel Flüssigkeitsgemische gewählt, deren Komponenten ein möglichst einfaches Verhalten erwarten liessen, indem bei ihnen nur sehr geringe oder gar keine Komplexbildung angenommen

---

[1]) C. Drucker und Kassel, loc. cit. S. 367.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 68, 630 (1909).

werden kann. Ebenso ist nach unsern bisherigen Erfahrungen das Auftreten von Verbindungen zwischen den Molekülen der hier gewählten beiden Bestandteile nicht zu erwarten. Es wurden die inneren Reibungen und ausserdem die Dichten der Gemische von Benzol mit seinen vier Monohalogenderivaten über ein grösseres Temperaturintervall gemessen. Das Flüssigkeitspaar Chlorbenzol-Brombenzol ist inzwischen von Kremann, Gugl und Meingast[1]) bei 12° und bei 64° untersucht worden, und sie finden innerhalb der Versuchsfehler ein additives Verhalten der inneren Reibung. Die Gruppe der Halogenbenzole hatten wir auch deshalb gewählt, um feststellen zu können, welchen Einfluss die Einführung der verschiedenen Halogene an Stelle eines Wasserstoffatoms in den Benzolkern auf die innere Reibung hat, ein Problem, dem schon Thorpe und Rodger[2]), Batschinski[3]) u. a. nachgegangen sind. Der Einfluss dieser Substitutionen auf das Molekularvolumen ist zwar genügend bekannt, wurde aber doch noch einmal möglichst genau, umfangreich und eingehend festzustellen versucht, zumal zwischen innerer Reibung und Volumen ein Zusammenhang zu bestehen scheint. Nach dem sonstigen Verhalten der hier ausgewählten Stoffe darf man dieselben als wenig oder praktisch garnicht assoziiert betrachten. Es darf daher wohl auch angenommen werden, dass der Einfluss der eingeführten Halogenatome besonders klar hervortritt und dass das etwa abweichende Verhalten der Halogenbenzole vom Benzol selbst eben dem betreffenden Halogen zuzuschreiben ist.

II. Molekularzustand der untersuchten Flüssigkeiten.

Einen sicheren und eindeutigen Beweis dafür, dass sich das Benzol und seine Monohalogenderivate als Flüssigkeiten normal verhalten, im flüssigen Zustande also dasselbe Molekulargewicht besitzen wie im gasförmigen, dass also die gasförmigen monomeren Molekeln sich bei der Verflüssigung nicht polymerisieren und assoziieren, können wir bisher nicht geben. Einen Anhalt aber, dessen Wahrscheinlichkeit sehr gross ist, geben uns die Regeln von Eötvös und von Nernst-Trouton. Nach Eötvös besitzt der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenspannung bei normalen Flüssigkeiten den Wert $k = 2{\cdot}12$, und

[1]) Wien. Monatshefte **35**, 1365 (1914).

[2]) Phil. Trans. **185**, 397 (1894); Zeitschr. f. physik. Chemie **24**, 378 (1897).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 643 (1913).

nach der Nernst-Troutonschen Regel ist für derartige Flüssigkeiten das Verhältnis von molekularer Verdampfungswärme λ zur absoluten Siedetemperatur T_0 $\frac{\lambda}{T_0} = 9{\cdot}5 \log T_0 - 0{\cdot}007\, T_0$. Die betreffenden Werte sind in Tabelle 1 enthalten.

Tabelle 1.

	k	λ	T	$\frac{\lambda}{T_0}$	$9{\cdot}5 \log T_0 - 0{\cdot}007\, T_0$
C_6H_6	2·17	7497	353	21·2	21·7
C_6H_5F . . .	—	7500	358	21·0	21·7
C_6H_5F . . .	—	7760	358	21·7	21·7
C_6H_5Cl . . .	2·08	8500	405	21·0	21·9
C_6H_5Br . . .	2·07	9100	428·6	21·2	22·0
C_6H_5J	—	9500	461	20·6	22·0

Beim Fluorbenzol ist die zweite molekulare Verdampfungswärme aus den Dampfdruckbestimmungen, die an diesem Stoffe mit sehr grosser Genauigkeit von S. Young[1]) ausgeführt sind, nach der Gleichung

$$\lambda = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \left(1 - \frac{p}{\pi}\right) \ln \frac{p_1}{p_2}$$

berechnet worden und dürfte wohl genauer sein, als die experimentell bestimmte. Auch bei den drei andern Halogenbenzolen kann die Zuverlässigkeit der experimentell bestimmten Verdampfungswärmen nicht allzuhoch eingeschätzt werden. Immerhin stimmt die Nernst-Troutonschen Regel so weit, dass man in den fünf Flüssigkeiten keine oder nur geringe Assoziation annehmen kann. Es ist wiederholt versucht worden, diese vielleicht vorhandene geringe Assoziation zu schätzen. Ramsay und Shields[2]) kommen für das Benzol zu einem Assoziationsfaktor von 1·01—1·05, während Traube[3]) und Bingham-Harrison[4]) die höheren Werte 1·18 und 1·17 schätzen. Für das flüssige Chlorbenzol nehmen Ramsay und Shields[5]) den Assoziationsfaktor 1·03 an.

---

[1]) Phil. Mag. [5] **33**, 153 (1892).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie **12**, 464 (1893); **15**, 115 (1895).
[3]) Berl. Ber. **30**, 273 (1897).
[4]) Zeitschr. f. phys. Chemie **66**, 28 (1909).
[5]) Zeitschr. f. phys. Chemie **12**, 464 (1893); **15**, 115 (1895).

Ebenso wie sich in den hier untersuchten reinen Flüssigkeiten keine oder nur sehr geringe Mengen von Komplexen bilden, tritt auch in ihren Gemischen keine merkliche Assoziation auf. Dafür spricht z. B. der Verlauf der Totaldampfdruckkurven der Gemische $C_6H_6 - C_6H_5Cl$ und $C_6H_6 - C_6H_5Br$, die von Linebarger[1]) untersucht worden sind. Auch der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie von Chlorbenzol-Brombenzolgemischen 2·04—2·08 spricht für ein normales Verhalten der Bestandteile in den Gemischen[2]).

Aus alledem geht wohl hervor, dass man Benzol und seine Monohalogenderivate als nicht oder nur sehr wenig assoziiert annehmen kann. Wir können diese Flüssigkeiten und ihre Gemische demnach als normal betrachten.

III. Spezifische Gewichte.

Die verwendeten Flüssigkeiten waren von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen. Sie wurden nochmals sorgfältig über gekörntem Chlorcalcium getrocknet, mehrere Male fraktioniert destilliert, worauf ihr Siedepunkt und ihr spezifisches Gewicht bestimmt wurden. Zur Verwendung gelangte ein Präzisionspyknometer, das in einem Wasserbade, bei höheren Temperaturen in einem Paraffinölbade erwärmt wurde. Das Bad bestand aus einem 5 Liter-Becherglase, das wiederum in einem grösseren Blechtopfe auf Glasfüssen stand. Für die Temperaturen von 0° bis 20° wurde als Badflüssigkeit Wasser, für die höheren Temperaturen Paraffinöl benutzt. Auch in dem Blechtopfe befand sich eine entsprechende Flüssigkeit. Um merkliche Wärmeabgabe zu verhindern, wurde der Blechtopf mit einem dicken Tuche überdeckt. Die Temperatur 0° war ziemlich leicht zu erzielen, indem von aussen mit einer Eis-Kochsalzlösung, das Wasser im Becherglase selbst aber durch Eisstückchen gekühlt wurde. Für höhere Temperaturen wurde das ganze Bad über eine Flamme gestellt, die mit der Hand entsprechend reguliert wurde. Zum Rühren diente, da durch einen Glasrührer in dem Paraffinöl keine genügende Durchmischung erzielt werden konnte, komprimierte Luft. Allerdings muss hierbei auf einen gleichmässigen Luftstrom geachtet werden, da sonst die Temperatur schwankt. Weder bei den Messungen der spezifischen Gewichte noch der inneren Reibungen wurde ein Versuch unternommen, ohne dass die Temperatur sich mindestens

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **17**, 615, 690 (1895). – Vgl. Kremann, loc. cit. S. 102.
[2]) R. Kremann, Fr. Gugl und R. Meingast, Wien. Monatshefte **35**, 1364 (1914).

5 Minuten auf 0·1° konstant gehalten hätte. Die benutzten Thermometer waren bis 100° in 0·01°, von da bis 200° in 0·05° eingeteilt. Bei allen Versuchen wurden die erforderlichen Temperaturkorrektionen angebracht.

Die Bestimmungen der spezifischen Dichten sind auf die Dichte des Wassers von 4° bezogen. Die Messungen an den reinen Flüssigkeiten ergaben bei 20° Werte, die mit den Ergebnissen von Young[1]) und von Biron[2]) (Tabelle 2) gut übereinstimmen.

Tabelle 2.

	Young	Meyer-Mylius	Biron
C_6H_6	0·8790	0·8791	0·8787
C_6H_5F	1·0225	1·0229	—
C_6H_5Cl	1·1062	1·1061	1·1064
C_6H_5Br	1·4948	1·4950	1·4953
C_6H_5J	1·8308	1·8312	—

Tabelle 3. Benzol.

t	*d*	*v*
0·15	0·9000	1·1111
15·8	0·8835	1·1319
17·2	0·8821	1·1338
28·8	0·8691	1·1506
36·0	0·8620	1·1601
46·5	0·8510	1·1751
58·3	0·8370	1·1947
67·9	0·8270	1·2092
72·7	0·8220	1·2168

Tabelle 4. Fluorbenzol.

t	*d*	*v*
0·2	1·0466	0·9555
9·3	1·0339	0·9672
15·9	1·0278	0·9729
19·9	1·0230	0·9775
29·1	1·0120	0·9881
33·2	1·0068	0·9932
38·1	1·0010	0·9990
44·0	0·9935	1·0065
50·2	0·9860	1·0142
60·5	0·9735	1·0272
71·9	0·9597	1·0420
80·9	0·9485	1·0543

Auch die Bestimmung der spezifischen Dichten der untersuchten fünf Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen führte zu Werten, die mit den Youngschen Zahlen befriedigend übereinstimmen, während sie von den Ergebnissen Neubecks[3]) und Feitlers[4]) erheblich abweichen, vor allem bei höheren Temperaturen. In den Tabellen 3—7

[1]) Journ. Chem. Soc. **55**, 486 (1889).
[2]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **41**, 569 (1909); **42**, 135 (1910).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 649 (1887).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 66 (1889).

sind unter *d* die bei den Temperaturen *t* beobachteten spezifischen Dichten, unter *v* die spezifischen Volumina enthalten.

Tabelle 5. Chlorbenzol.

t	*d*	*v*	*t*	*d*	*v*
0·3	1·1280	0·8865	60·0	1·0640	0·9399
4·7	1·1232	0·8905	63·7	1·0600	0·9434
9·7	1·1172	0·8951	72·1	1·0505	0·9519
15·9	1·1110	0·9001	75·1	1·0470	0·9551
17·6	1·1090	0·9017	80·4	1·0415	0·9602
20·1	1·1060	0·9041	83·3	1·0385	0·9629
25·1	1·1010	0·9083	88·1	1·0330	0·9681
30·2	1·0950	0·9133	96·2	1·0235	0·9771
35·0	1·0901	0·9174	102·2	1·0170	0·9833
35·2	1·0900	0·9174	107·8	1·0100	0·9901
40·2	1·0848	0·9218	113·1	1·0040	0·9960
45·0	1·0798	0·9261	119·6	0·9962	1·0038
49·9	1·0749	0·9303	123·6	0·9915	1·0086
55·0	1·0690	0·9355			

Tabelle 6. Brombenzol.

t	*d*	*v*	*t*	*d*	*v*
— 0·1	1·5220	0·6572	49·5	1·4553	0·6873
+ 5·9	1·5141	0·6604	61·4	1·4392	0·6948
6·6	1·5121	0·6612	71·2	1·4257	0·7018
10·1	1·5088	0·6628	80·7	1·4128	0·7078
16·6	1·4998	0·6668	91·0	1·3988	0·7150
18·2	1·4975	0·6680	102·2	1·3832	0·7227
21·9	1·4925	0·6698	111·7	1·3698	0·7302
23·4	1·4909	0·6708	121·7	1·3560	0·7378
28·3	1·4841	0·6740	132·3	1·3400	0·7462
33·1	1·4776	0·6768	142·5	1·3250	0·7548
43·6	1·4630	0·6835			

Tabelle 7. Jodbenzol.

t	*d*	*v*	*t*	*d*	*v*
4·6	1·8540	0·5392	89·2	1·7252	0·5795
17·4	1·8352	0·5448	98·0	1·7112	0·5845
27·5	1·8188	0·5500	107·5	1·6965	0·5892
36·8	1·8042	0·5546	117·7	1·6808	0·5950
48·1	1·7870	0·5600	126·9	1·6662	0·6002
58·1	1·7722	0·5648	137·6	1·6488	0·6063
68·2	1·7575	0·5690	148·8	1·6310	0·6135
80·6	1·7385	0·5750			

Die Volumänderung mit wechselnder Temperatur lässt sich durch empirische Formeln mit wenigen Konstanten bisher nicht wiedergeben. Weder die Gleichung von Avenarius[1]), noch die von Mendelejeff[2]) gibt, wie W. Herz[3]) gezeigt hat, die Beobachtungen mit vollständiger Genauigkeit wieder. Die molekularvolumetrischen Verhältnisse der untersuchten Stoffe können hier übergangen werden, da sie bereits von Young[4]) eingehend erörtert sind.

Die spezifischen Dichten der Gemische von Benzol und seinen Halogenderivaten wurden in derselben Weise wie die der reinen Komponenten bestimmt. Die Gemische werden durch Vermischen abgewogener Mengen der Flüssigkeiten dargestellt. Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 8—11 enthalten.

Tabelle 8. Benzol und Fluorbenzol.

5·0238 g C_6H_6 + 15·1030 g C_6H_5F		
t	*d*	*v*
0·2	1·0050	0·9995
10·3	0·9947	1·0053
20·3	0·9823	1·0180
29·7	0·9707	1·0302
41·0	0·9578	1·0440
49·9	0·9468	1·0562
60·0	0·9354	1·0691
69·2	0·9230	1·0834
80·3	0·9121	1·0964

15·1185 g C_6H_6 + 14·9737 g C_6H_5F		
t	*d*	*v*
0·2	0·9685	1·0325
10·4	0·9566	1·0453
21·1	0·9437	1·0596
29·7	0·9332	1·0716
39·7	0·9231	1·0834
49·8	0·9102	1·0989
60·2	0·8990	1·1123
70·6	0·8874	1·1269
81·2	0·8746	1·1434

15·0232 g C_6H_6 + 5·2170 g C_6H_5F		
t	*d*	*v*
0·2	0·9343	1·0703
10·4	0·9232	1·0832
20·1	0·9116	1·0970
30·1	0·8997	1·1115
40·5	0·8900	1·1236
49·8	0·8792	1·1374
60·7	0·8670	1·1534
71·1	0·8547	1·1700
81·0	0·8433	1·1858

[1]) Mém. Petersb. Akad. **10**, 697 (1877).
[2]) Ann. Chim. Phys. [6] **2**, 271 (1884).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 632 (1913); **87**, 63 (1914).
[4]) Journ. Chem. Soc. **55**, 486 (1889).

Tabelle 9. Benzol und Chlorbenzol.

5·1069 g C_6H_6 + 15·0108 g C_6H_5Cl		
t	*d*	*v*
0·2	1·0590	0·9445
10·3	1·0478	0·9541
20·5	1·0378	0·9635
30·0	1·0275	0·9730
40·0	1·0170	0·9828
49·6	1·0065	0·9940
60·1	0·9965	1·0035
70·0	0·9849	1·0150
80·0	0·9734	1·0273

15·0147 g C_6H_6 + 15·3425 g C_6H_5Cl		
t	*d*	*v*
0·2	1·0010	0·9990
11·1	0·9900	1·0101
20·2	0·9808	1·0196
29·6	0·9712	1·0296
40·6	0·9591	1·0427
49·1	0·9500	1·0526
60·5	0·9378	1·0633
70·4	0·9270	1·0788
79·9	0·9154	1·0937

14·9920 g C_6H_6 + 5·0414 g C_6H_5Cl		
t	*d*	*v*
0·3	0·9468	1·0562
10·5	0·9380	1·0661
20·2	0·9260	1·0800
30·2	0·9160	1·0917
39·8	0·9061	1·1036
50·2	0·8955	1·1167
60·4	0·8840	1·1312
70·5	0·8732	1·1454
79·9	0·8621	1·1600

Tabelle 10. Benzol und Brombenzol.

5·0705 g C_6H_6 + 15·0078 g C_6H_5Br		
t	*d*	*v*
0·1	1·2950	0·7722
9·8	1·2830	0·7794
11·0	1·2815	0·7803
19·4	1·2712	0·78665
30·3	1·2580	0·7949
40·1	1·2459	0·8026
49·9	1·2339	0·8104
60·1	1·2209	0·8159
70·6	1·2068	0·8286

10·0499 g C_6H_6 + 10·1461 g C_6H_5Br		
t	*d*	*v*
0·1	1·1330	0·8826
10·2	1·1207	0·8923
20·3	1·1082	0·9024
30·4	1·0960	0·9124
40·1	1·0842	0·9223
51·4	1·0759	0·9295
60·7	1·0625	0·9412
70·2	1·0499	0·9525

14·5889 g C_6H_6 + 4·7972 g C_6H_5Br		
t	*d*	*v*
0·1	1·0000	1·0000
8·6	0·9911	1·0090
19·9	0·9780	1·0225
30·3	0·9672	1·0339
40·6	0·9560	1·0460
50·2	0·9450	1·0582
60·4	0·9335	1·0713
70·5	0·9221	1·0845

Tabelle 11. Benzol und Jodbenzol.

5·0965 g C_6H_6 + 15·1382 g C_6H_5J			15·0587 g C_6H_6 + 15·0299 g C_6H_5J		
t	*d*	*v*	*t*	*d*	*v*
0·1	1·4660	0·6849	0·3	1·2129	0·8245
8·6	1·4533	0·6881	7·7	1·2030	0·8313
22·1	1·4347	0·6970	21·2	1·1850	0·8439
30·5	1·4196	0·7044	30·9	1·1732	0·8524
40·3	1·4105	0·7090	40·4	1·1615	0·8610
50·1	1·3961	0·7163	49·7	1·1497	0·8698
61·0	1·3113	0·7261	59·0	1·1374	0·8729
69·4	1·3686	0·7307	69·7	1·1233	0·8902
80·2	1·3535	0·7388	79·9	1·1099	0·9010

In den Tabellen 18—21 sind nun die beobachteten Dichten der Gemische mit den Werten verglichen worden, die sich nach der Mischungsregel aus den Dichten der Komponenten berechnen. Zu diesem Zwecke sind in den Tabellen 12—17 die Dichten graphisch auf bequemere Temperaturen umgerechnet worden. Da die Dichten des Benzols stets unter Atmosphärendruck bestimmt worden sind, wurde auch bei den anderen Stoffen nicht über 80° hinausgegangen.

Tabelle 12. Benzol.

t	*d*	*v*
0·0	0·9002	1·1109
10·0	0·8894	1·1244
20·0	0·8791	1·1375
30·0	0·8677	1·1525
40·0	0·8576	1·1661
50·0	0·8467	1·1810
60·0	0·8352	1·1973
70·0	0·8247	1·2125
80·0	0·8144	1·2279

Tabelle 13. Fluorbenzol.

t	*d*	*v*
0·0	1·0468	0·9553
10·0	1·0351	0·9660
20·0	1·0229	0·9776
30·0	1·0109	0·9892
40·0	0·9986	1·0014
50·0	0·9863	1·0139
60·0	0·9741	1·0266
70·0	0·9619	1·0396
80·0	0·9495	1·0532

Tabelle 14. Chlorbenzol.

t	*d*	*v*
0·0	1·1283	0·8863
10·0	1·1169	0·8953
20·0	1·1061	0·9042
30·0	1·0948	0·9134
40·0	1·0846	0·9220
50·0	1·0750	0·9302
60·0	1·0640	0·9398
70·0	1·0526	0·9500
80·0	1·0419	0·9598

Tabelle 15. Brombenzol.

t	*d*	*v*
0·0	1·5221	0·6571
10·0	1·5089	0·6628
20·0	1·4950	0·6688
30·0	1·4818	0·6749
40·0	1·4676	0·6812
50·0	1·4560	0·6868
60·0	1·4409	0·6939
70·0	1·4273	0·7006
80·0	1·4138	0·7073

Tabelle 16. Jodbenzol.

t	d	v
0·0	1·8611	0·5373
10·0	1·8456	0·5418
20·0	1·8312	0·5461
30·0	1·8149	0·5510
40·0	1·7992	0·5558
50·0	1·7840	0·5605
60·0	1·7692	0·5652
70·0	1·7547	0·5699
80·0	1·7395	0·5749

Tabelle 17. Cyanbenzol[1]).

t	d	v
0·0	1·0209	0·979
10·0	1·0128	0·987
20·0	1·0038	0·996
30·0	—	—
40·0	0·9866	1·013
50·0	—	—
60·0	0·9687	1·032
70·0	—	—
80·0	0·9514	1·051

Tabelle 18. Benzol und Fluorbenzol.

5·0238 g C_6H_6 + 15·1030 g C_6H_5F

t	ber.	gef.	%
0·0	1·0059	1·0052	+ 0·07
10·0	0·9958	0·9951	+ 0·07
20·0	0·9828	0·9827	+ 0·01
30·0	0·9709	0·9703	+ 0·06
40·0	0·9592	0·9581	+ 0·11
50·0	0·9473	0·9467	+ 0·06
60·0	0·9353	0·9354	— 0·01
70·0	0·9235	0·9240	— 0·05
80·0	0·9118	0·9125	— 0·07

15·1185 g C_6H_6 + 14·9737 g C_6H_5F

t	ber.	gef.	%
0·0	0·9676	0·9687	— 0·11
10·0	0·9564	0·9571	— 0·07
20·0	0·9452	0·9450	+ 0·02
30·0	0·9335	0·9329	+ 0·06
40·0	0·9224	0·9228	— 0·04
50·0	0·9109	0·9100	+ 0·09
60·0	0·8990	0·8992	— 0·02
70·0	0·8877	0·8881	— 0·04
80·0	0·8765	0·8760	— 0·05

15·0232 g C_6H_6 + 5·2170 g C_6H_5F

t	ber.	gef.	%
0·0	0·9339	0·9345	— 0·06
10·0	0·9233	0·9237	— 0·04
20·0	0·9122	0·9117	+ 0·05
30·0	0·9006	0·8998	+ 0·08
40·0	0·8900	0·8906	— 0·06
50·0	0·8788	0·8790	— 0·02
60·0	0·8671	0·9678	— 0·07
70·0	0·8562	0·8560	+ 0·02
80·0	0·8454	0·8445	+ 0·09

Mit Hilfe dieser Dichtezahlen und der Gewichte der Mengen der Komponenten in der Mischung wurde deren spezifische Dichte nach der Gleichung

$$d = \frac{p_1 + p_2}{\frac{p_1}{d_1} + \frac{p_2}{d_2}}$$

[1]) Bingham, van Klooster u. Kleinspehn, Journ. Phys. Chem. **24**, 1 (1920).

berechnet, wo d, d_1 und d_2 die Dichten der Mischung und der beiden Komponenten und p_1 und p_2 die Gewichte derselben sind. Die so berechneten Dichten stehen in den Tabellen 18—21 unter ber., während die Werte, welche aus den experimentell gefundenen Werten sich durch Umrechnung auf die Vergleichstemperaturen ergeben, unter gef. stehen. Der Unterschied zwischen beiden Werten ist in % angegeben.

Ein Vergleich der beobachteten mit den nach der Mischungsregel berechneten Dichten zeigt, dass zwischen beiden kleine Unterschiede vorhanden sind, dass aber diese Unterschiede sehr klein sind und bald positives, bald negatives Vorzeichen besitzen. Nur bei dem dritten $C_6H_6—C_6H_5Cl$- und bei den beiden ersten $C_6H_6—C_6H_5Br$-Gemischen besitzen die Differenzen fast durchweg negatives Vorzeichen, so dass man auf eine geringe Volumkontraktion beim Mischen der Komponenten schliessen könnte. Indessen sind die Unterschiede so minimal, dass sie innerhalb der Versuchsfehler der benutzten Methode liegen und nicht als Beweis für eine wirklich eingetretene Kontraktion angesprochen werden können.

Tabelle 19. Benzol und Chlorbenzol.

15·0108 g C_6H_5Cl + 5·1069 g C_6H_6

t	gef.	ber.	%
0·0	1·0592	1·0602	+ 0·10
10·0	1·0481	1·0488	+ 0·07
20·0	1·0383	1·0380	+ 0·03
30·0	1·0275	1·0266	— 0·09
40·0	1·0170	1·0164	— 0·06
50·0	1·0061	1·0062	+ 0·01
60·0	0·9964	0·9949	— 0·15
70·0	0·9849	0·9837	— 0·12
80·0	0·9734	0·9729	— 0·05

15·0147 g C_6H_6 + 15·3425 g C_6H_5Cl

t	gef.	ber.	%
0·0	1·0020	1·0012	+ 0·08
10·0	0·9915	0·9911	+ 0·04
20·0	0·9808	0·9810	— 0·02
30·0	0·9696	0·9708	+ 0·12
40·0	0·9590	0·9597	— 0·07
50·0	0·9485	0·9491	— 0·06
60·0	0·9382	0·9383	— 0·01
70·0	0·9264	0·9274	— 0·10
80·0	0·9155	0·9168	— 0·13

14·9920 g C_6H_6 + 5·0414 g C_6H_5Cl

t	gef.	ber.	%
0·0	0·9483	0·9471	+ 0·14
10·0	0·9376	0·9385	— 0·10
20·0	0·9267	0·9262	+ 0·05.
30·0	0·9155	0·9162	— 0·07
40·0	0·9053	0·9059	— 0·06
50·0	0·8947	0·8958	— 0·10
60·0	0·8832	0·8844	— 0·14
70·0	0·8722	0·8737	— 0·17
80·0	0·8618	0·8622	— 0·04

Tabelle 20. Benzol und Brombenzol.

5·0705 g C_6H_6 + 15·0078 g C_6H_5Br			
t	ber.	gef.	%
0·0	1·2950	1·2952	− 0·02
10·0	1·2832	1·2828	+ 0·03
20·0	1·2703	1·2705	− 0·02
30·0	1·2571	1·2582	− 0·10
40·0	1·2441	1·2452	− 0·10
50·0	1·2321	1·2328	− 0·06
60·0	1·2199	1·2210	− 0·09
70·0	1·2050	1·2074	− 0·20
80·0	1·1922	1·1931	− 0·08

10·0499 g C_6H_6 + 10·1461 g C_6H_5Br			
t	ber.	gef.	%
0·0	1·1327	1·1331	− 0·04
10·0	1·1205	1·1209	− 0·04
20·0	1·1085	1·1086	− 0·01
30·0	1·0958	1·0965	− 0·06
40·0	1·0840	1·0843	− 0·03
50·0	1·0721	1·0777	− 0·49
60·0	1·0589	1·0635	− 0·44
70·0	1·0468	1·0501	− 0·31

14·5889 g C_6H_6 + 4·7972 g C_6H_5Br			
t	ber.	gef.	%
0·0	1·0037	1·0001	+ 0·36
10·0	0·9900	0·9898	+ 0·02
20·0	0·9789	0·9782	+ 0·07
30·0	0·9669	0·9674	− 0·05
40·0	0·9560	0·9565	− 0·05
50·0	0·9445	0·9452	− 0·07
60·0	0·9322	0·9339	− 0·18
70·0	0·9209	0·9226	− 0·18

Tabelle 21. Benzol und Jodbenzol.

5·0965 g C_6H_6 + 15·1382 g C_6H_5J			
t	ber.	gef.	%
0·0	1·4668	1·4662	+ 0·11
10·0	1·4523	1·4512	+ 0·07
20·0	1·4387	1·4380	+ 0·06
30·0	1·4202	1·4206	− 0·03
40·0	1·4094	1·4108	− 0·10
50·0	1·3950	1·3962	− 0·09
60·0	1·3804	1·3788	− 0·11
70·0	1·3666	1·3677	− 0·09
80·0	1·3525	1·3537	− 0·12

15·0587 g C_6H_6 + 15·0299 g C_6H_5J			
t	ber.	gef.	%
0·0	1·2140	1·2133	+ 0·06
10·0	1·2000	1·1999	+ 0·01
20·0	1·1875	1·1866	+ 0·08
30·0	1·1737	1·1744	− 0·06
40·0	1·1611	1·1620	− 0·08
50·0	1·1480	1·1593	− 0·12
60·0	1·1343	1·1361	− 0·16
70·0	1·1217	1·1229	− 0·11
80·0	1·1090	1·1098	− 0·08

Wir dürfen also schliessen, dass die Dichten der Gemische des Benzols mit seinen vier Halogenderivaten innerhalb der Versuchsfehler des angewendeten Verfahrens genau additiv sind.

Dieses Ergebnis steht in gewissem Widerspruch mit dem Befunde Birons[1]), der die Volumänderungen beim Vermischen des Benzols

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **41**, 569 (1909); **42**. 167 (1910); **44**, 1264 (1912); **45**, 1985, 2002 (1913).

mit Chlor- und mit Brombenzol ebenfalls pyknometrisch bei 20° bestimmte und dabei feststellte, dass die berechnete Dichte in dem ersten Falle ein wenig grösser, im zweiten Falle aber ein wenig kleiner als die beobachtete war. Dieses entgegengesetzte Vorzeichen widerspricht aber in auffallender Weise dem sonstigen Parallelismus sämtlicher anderer Eigenschaften der beiden so ähnlichen Halogenide und wir stehen daher nicht an, in den Bironschen Versuchen noch keinen sicheren Beweis für eine Volumänderung beim Mischen des Benzols mit seinen beiden Halogeniden zu erblicken, um so weniger, als die von Biron beobachtete Volumänderung des Gemisches Toluol-Chlorbenzol wiederum negatives Vorzeichen aufweist. Während Biron ferner beim Mischen von C_6H_5Cl und C_6H_5Br eine Volumkontraktion findet, stellen S. Young[1]), Meingast und Gugl[2]) ein streng additives Verhalten fest. Es wird damit auch durch das rein additive Verhalten der untersuchten Flüssigkeiten beim Mischen bewiesen, dass wir es mit normalen Flüssigkeiten zu tun haben.

Nun ist es nicht ausgeschlossen, dass auch normale Flüssigkeiten beim Mischen infolge gegenseitiger Änderung ihres Binnendruckes eine Volumänderung erleiden können. Sind die Binnendrucke beider Stoffe aber gleich, so fällt auch dieser Umstand fort und das Volumen der Mischung muss streng additiv sein. Wie R. Kremann[3]) ausgeführt hat, nehmen die Binnendrucke gleiche Werte an, wenn die beiden Konstanten a und b der van der Waalsschen Zustandsgleichung im Verhältnis $b_1\sqrt{a_2} = b_2\sqrt{a_1}$ stehen. Diese Beziehung wird eintreten, wenn die kritischen Drucke gleich sind. Nach den Messungen von Young und Ramsay trifft dies für die vier Halogenbenzole zu, deren kritischer Druck 3391·2 cm beträgt, während der des Benzols zu 3639·5 bestimmt wurde. Die van der Waalsschen Konstanten sind nach Kremann[4]) folgende:

Tabelle 22.

	a	b
C_6H_6 . .	10·3	70·3
C_6H_5Cl .	13·3	81·8
C_6H_5Br .	15·0	87·1

Das Produkt $b\sqrt{a}$ berechnet sich für Benzol-Chlorbenzol zu 266 und 257, für Benzol-Brombenzol zu 321 und 318, also in angenäherter Übereinstimmung.

[1]) Fract. Dist., S. 39 (1903).
[2]) Wien. Monatshefte 35, 1235 (1914).
[3]) Die Eigenschaften der binären Flüssigkeitsgemische, S. 46, 170 (1916).
[4]) Die Eigenschaften der binären Flüssigkeitsgemische, S. 62 (1916).

Auch die direkte Berechnung der Binnendrucke der vier Flüssigkeiten führte zu fast identischen Werten. P. Walden[1]) findet für C_6H_6, C_6H_5F, C_6H_5Cl, C_6H_5Br und C_6H_5J die Werte 1570, 1520, 1500, 1515 und 1500 Atm., während W. Herz[2]) die Zahlen 1580, 1540, 1500, 1510 und 1500 Atm. berechnet.

Es sprechen also auch diese Überlegungen dafür, dass wir es mit Stoffen zu tun haben, die beim Mischen keine merkliche Volumänderung aufweisen.

IV. Innere Reibung.

Die innere Reibung der untersuchten Flüssigkeiten wurde in der üblichen Weise im Ostwaldschen Viskosimeter gemessen. Die Kapillare des Glasviskosimeters war 16 cm lang und besass einen inneren Durchmesser von 0·4 mm. Die obere Kugel hatte einen Inhalt von ungefähr 3 ccm, die untere einen solchen von ungefähr 25 ccm. Bei jedem Versuche wurden genau 10 ccm Flüssigkeit von 18° eingefüllt. Um ein Fortdestillieren bei höheren Temperaturen zu vermeiden, wurde der Apparat in der von Mc Intosh, Steele und Archibald[3]) und von C. Drucker[4]) angegebenen Weise in sich selbst geschlossen. Zur Vermeidung von Tröpfchenbildung, die bei höherer Temperatur einige Male eintrat und die obere Einschnürungsstelle verunreinigte, wurde dicht darüber eine kleine Ausbauchung im horizontalen Rohr angebracht, in welcher sich die minimalen Kondensationsprodukte sammeln konnten. Um Staub und Feuchtigkeit fernzuhalten, wurden vor die Öffnungen des Apparates Röhrchen mit $CaCl_2$, Natronkalk und Watte vorgeschaltet. Die Flüssigkeiten wurden im Apparate nicht hochgesaugt, sondern zur Vermeidung von Konzentrationsänderungen durch Verdunstung mit Hilfe eines Gummiballes hochgedrückt. Bei jedem Versuche wurden mindestens drei Kontrollversuche angestellt. Das Viskosimeter befand sich in demselben Thermostaten, der bei der Bestimmung der Dichten benutzt wurde. Eine Eichung des Viskosimeters mit destilliertem Wasser führte zu Reibungskoeffizienten, die mit den von Thorpe und Rodger[5]) gefundenen gut zusammenpassen. Trotzdem haben wir die Reibungskoeffizienten nicht auf die genau bekannten Werte des Wassers bezogen, sondern als Vergleichssubstanz Benzol benutzt, da die besonderen Eigenschaften der Benzolhalogenide

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 385 (1909).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 322 (1914).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 129 (1907).
[4]) Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen, 3. Aufl., S. 233.
[5]) Phil. Trans. A. **185**, 397 (1894).

vielleicht reiner zur Darstellung gelangten, wenn ihre Reibungskoeffizienten auf diejenigen der Stammsubstanz direkt bezogen würden, nicht aber auf die des stark assoziierten Wassers.

Die Koeffizienten der inneren Reibung η einer Flüssigkeit vom spez. Gewicht d, von der ein bestimmtes Volumen in der Zeit t durch die Kapillare des Apparates hindurchläuft, berechnet sich in absolutem Masse zu $\eta = \eta_0 \frac{d \cdot t}{d_0 \cdot t_0}$, wo η_0, d_0 und t_0 die entsprechenden bekannten Werte für die Vergleichsflüssigkeit Wasser sind. Die reziproken Werte der Reibungskoeffizienten $\frac{1}{\eta}$ sind die Fluiditäten φ.

Für unsere Vergleichssubstanz Benzol fallen die beobachteten Werte bei den tieferen Versuchstemperaturen gut mit den von Thorpe und Rodger[1]) und von Bingham und Harrison[2]) zusammen, bleiben aber bei höheren Temperaturen etwas dahinter zurück. In Tabelle 23 sind die gefundenen Werte auf bequemere Temperaturen graphisch umgerechnet worden.

Tabelle 23. Fluiditäten des Benzols.

t^0	Meyer-Mylius	Thorpe-Rodger	Bingham-Harrison
0	109·5	110·4	110·8
10	130·9	131·0	131·5
20	153·4	152·9	154·1
30	175·2	176·2	178·0
40	199·7	200·8	203·1
50	223·7	225·8	228·5
60	249·5	251·0	256·1
70	276·9	278·5	284·9
80	295·0	297·8	—

Tabelle 24. Benzol.

t^0	η	φ
0·15	0·00910	109·9
15·8	0·00690	144·9
17·2	0·00680	147·1
28·8	0·00571	175·0
36·0	0·00530	188·7
46·5	0·00465	215·1
58·3	0·00402	249·4
67·9	0·00365	274·0
72·7	0·00350	285·7

Tabelle 25. Fluorbenzol.

t^0	η	φ
0·2	0·00752	132·9
9·3	0·00653	153·2
15·9	0·00622	160·7
19·9	0·00585	171·0
29·1	0·00524	190·8
33·2	0·00506	197·6
38·1	0·00480	208·3
44·0	0·00451	221·6
50·2	0·00426	234·8
60·5	0·00386	259·1
71·9	0·00352	284·1
80·9	0·00325	307·6

[1]) Loc. cit.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 1 (1909).

Die Tabellen 24—28 enthalten die aus den Beobachtungen sich ergebenden Reibungskoeffizienten η und die Fluiditäten φ. Die zur Berechnung erforderlichen Werte der spez. Gewichte sind bereits im vorhergehenden Abschnitt angegeben worden.

Tabelle 26. Chlorbenzol.

t^0	η	φ	t^0	η	φ
0·3	0·01050	95·24	60·0	0·00525	190·4
4·7	0·00987	101·3	63·7	0·00508	196·7
9·7	0·00917	108·0	72·1	0·00474	210·9
15·9	0·00850	117·7	75·1	0·00461	216·8
17·6	0·00829	120·6	80·4	0·00443	225·8
20·1	0·00803	124·5	83·3	0·00430	232·5
25·1	0·00755	132·4	88·1	0·00410	243·8
30·2	0·00710	140·8	96·2	0·00387	258·3
35·0	0·00678	147·4	102·2	0·00373	268·1
35·2	0·00672	148·8	107·8	0·00363	275·5
40·2	0·00637	156·9	113·1	0·00341	293·2
45·0	0·00606	165·0	119·6	0·00328	304·8
49·9	0·00580	172·2	123·6	0·00320	312·5
55·0	0·00550	181·8			

Tabelle 27. Brombenzol.

t^0	η	φ	t^0	η	φ
— 0·1	0·01566	63·90	49·5	0·00804	124·4
+ 5·9	0·01441	69·40	61·4	0·00710	140·8
6·6	0·01423	70·25	71·2	0·00645	155·0
10·1	0·01330	74·62	80·7	0·00600	166·7
16·6	0·01204	83·10	91·0	0·00549	182·1
18·2	0·01173	85·22	102·2	0·00510	196·2
21·9	0·01123	88·97	111·7	0·00473	211·4
23·4	0·01100	90·90	121·7	0·00446	224·3
28·3	0·01029	97·20	132·3	0·00413	242·1
33·1	0·00972	102·8	142·5	0·00385	259·7
43·6	0·00853	117·2			

Tabelle 28. Jodbenzol.

t^0	η	φ	t^0	η	φ
4·6	0·02194	45·58	89·2	0·00750	133·3
17·4	0·01774	56·45	98·0	0·00700	142·8
27·5	0·01504	66·48	107·5	0·00652	153·3
36·8	0·01321	75·68	117·7	0·00601	166·3
48·1	0·01145	87·30	126·9	0·00564	177·3
58·1	0·01019	98·06	137·6	0·00524	190·8
68·2	0·00919	108·8	148·8	0·00488	204·8
80·6	0·00813	122·9			

Vergleicht man die Fluiditäten der fünf untersuchten Flüssigkeiten miteinander, so zeigt sich, dass das Fluorbenzol überraschenderweise aus der zu erwartenden Reihenfolge herausfällt und eine noch geringere innere Reibung als das Benzol besitzt. Da die Molekularvolumina *MV* der in Frage stehenden Stoffe vom Benzol aus mit dem Atomvolumen des eintretenden Halogens regelmässig zunehmen, so deutet dies Herausfallen des Benzols wohl darauf hin, dass das Volumen des Flüssigkeitsmoleküls allein nicht von ausschlaggebender Bedeutung für die Grösse der inneren Reibung ist. Eine ähnliche unerwartete Reihenfolge wie die Fluiditäten φ zeigen die Brechungskoeffizienten n dieser Stoffe für Licht (Tabelle 29).

Tabelle 29.

	MV_{20}	φ_{20}	$n_{D_{20}}$
C_6H_6	88·6	153·4	1·4993
C_6H_5F	93·8	171·1	1·4646
C_6H_5Cl	101·7	124·4	1·5232
C_6H_5Br	105·0	86·96	1·5572
C_6H_5J	111·2	59·13	1·6197

Da der Brechungskoeffizient n nach der elektromagnetischen Lichttheorie mit der Dielektrizitätskonstante, und so nach den Annahmen von Clausius-Mosotti mit dem von den Molekülen wirklich eingenommenen Raum b nach der Gleichung $b = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ in Beziehung steht, und da andererseits die innere Reibung von der Grösse der Moleküle abhängen muss, so ist hier vielleicht ein Fingerzeig gegeben, nach dem man die Fluidität mit dem von den Molekülen tatsächlich ausgefüllten Raume und nicht schlechthin mit dem Molekularvolumen in Verbindung bringen kann. Bisher mangelt es aber noch an Versuchsmaterial, um diese Beziehungen rechnerisch auswerten zu können. Aber wir können wenigstens festhalten, dass zwischen inneren Reibungskoeffizienten und Brechungskoeffizienten Symbatie vorzuliegen scheint.

Die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Temperatur ist schon häufig durch Gleichungen darzustellen versucht worden, ohne dass bisher eine dieser Formeln allen Ansprüchen genügt hätte. Die Abhängigkeit des spez. Volumens von der Temperatur scheint es mit sich zu bringen, dass zwischen dieser Grösse und der inneren Reibung eine nähere Beziehung vorhanden ist. Wie Bingham wieder-

holt gezeigt hat, bilden die Kurven, welche die Fluidität und das spez. Volumen einer Flüssigkeit miteinander verbinden, im allgemeinen gerade Linien. Eine mathematische Beziehung hierfür hat Batschinski[1]) aufgestellt, indem er v und η durch die Gleichung $v = a + \frac{b}{\eta}$ miteinander verband. Setzen wir für den inneren Reibungskoeffizienten

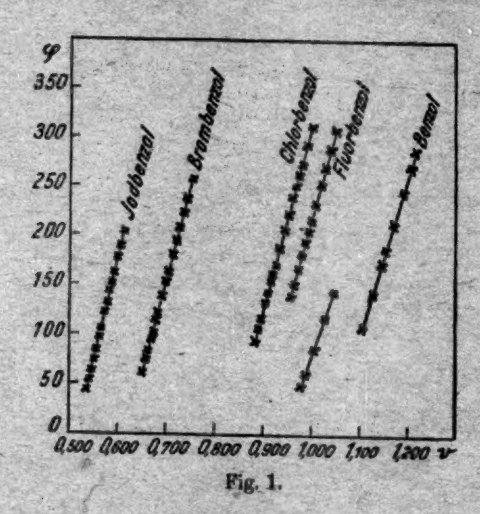


Fig. 1.

Tabelle 30.

	a	b
Benzol	1·0456	0·000596
Fluorbenzol	0·8797	0·000574
Chlorbenzol	0·8348	0·000555
Brombenzol	0·6235	0·000501
Jodbenzol	0·5192	0·000456

seinen reziproken Wert, die Fluidität φ ein, so erhalten wir die Gleichung einer geraden Linie, wie sie von Bingham tatsächlich gefunden worden ist. Auch unsere experimentellen Befunde lassen sich im v-φ-Koordinatensystem durch gerade Linien wiedergeben. Die erhaltenen Geraden in Fig. 1 scheinen einander genau parallel zu sein. Das Schaubild kann noch durch die Messungen von Bingham, van Klooster und Kleinspehn[2]) ergänzt werden, welche die Fluiditäten

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 643 (1913).
[2]) Journ. Phys. Chem. **24**, 1 (1920).

des Benzonitrils gemessen und gefunden haben, dass die v-φ-Kurve dieses Stoffes ebenfalls eine Gerade ist. Ebenso wie die Cyansäure sich den Halogenwasserstoffsäuren an die Seite stellt, können wir somit auch das Cyanbenzol hier neben die Halogenbenzole stellen.

Die erhaltenen v-φ-Kurven lassen sich durch die Batschinskische Gleichung $v = a + b\varphi$ wiedergeben. Aus unseren experimentellen Befunden haben wir die Konstanten a und b für jede Flüssigkeit ausgewertet, so dass sich Tabelle 30 ergibt.

Batschinski stellt die Beziehungen beim Benzol durch die Gleichung $v = 1{\cdot}0476 + \frac{0{\cdot}000581}{\eta}$ dar, also in guter Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen. Die Änderungen der Konstanten innerhalb der Reihen sind ganz regelmässig und bieten zu Bemerkungen keinen Anlass. Die nach diesen Gleichungen mit Hilfe der im vorhergehenden Abschnitt gemessenen Volumina der Flüssigkeiten berechneten Fluiditäten stehen mit den hier gemessenen Werten in guter Übereinstimmung.

Um den Überblick und den Vergleich zu erleichtern, sind in Tabelle 31 die Fluiditäten φ für vergleichbare Temperaturen ausgewertet und durch die Benzolcyanidwerte ergänzt.

Tabelle 31.

t °	Benzol	Fluorbenzol	Chlorbenzol	Brombenzol	Jodbenzol	Cyanbenzol
0	109·6	132·5	94·7	66·0	40·8	51
10	131·9	154·7	108·5	78·0	49·8	62
20	153·4	171·2	124·4	89·5	59·0	75
30	177·3	192·8	140·5	102·2	69·8	—
40	198·7	212·5	156·6	114·7	80·3	101
50	226·0	234·4	172·3	126·0	89·3	—
60	255·0	258·0	190·4	139·1	100·0	130·3
70	279·1	281·9	207·7	153·5	110·7	—
80	303·5	305·6	225·2	165·6	122·3	160·5

Zu den Bestimmungen der inneren Reibungen der verschiedenen Gemische wurden dieselben Mischungen benutzt, die bei den Volummessungen gedient hatten. Die Ergebnisse (Tabelle 32—35) sind in Fluiditäten ausgedrückt.

Stellt man die Beziehungen zwischen den Fluiditäten und den spez. Volumen dieser Gemische wiederum graphisch dar, so erhält man für die v-φ-Kurven ebenfalls gerade Linien, wie sie sich schon bei den einfachen Komponenten ergeben hatten und wie sie bei an-

Tabelle 32. Benzol und Fluorbenzol.

5.0238 g C_6H_6 + 15.1030 g C_6H_5F		15.1185 g C_6H_6 + 14.9737 g C_6H_5F		15.0232 g C_6H_6 + 5.2170 g C_6H_5F	
t^0	φ	t^0	φ	t^0	φ
0.2	127.4	0.3	121.6	0.2	116.2
10.4	150.2	9.7	142.3	10.6	139.4
19.8	166.5	19.8	161.9	21.1	158.9
30.1	189.4	30.5	186.2	30.4	182.5
40.0	208.7	40.2	206.2	40.3	202.9
50.0	232.2	50.1	230.6	49.9	228.0
60.3	257.9	60.1	257.0	59.8	255.0
70.7	282.6	69.8	279.9	70.5	280.7
79.8	304.8	80.2	305.0	79.5	302.6

Tabelle 33. Benzol und Chlorbenzol.

5.1069 g C_6H_6 + 15.0108 g C_6H_5Cl		15.0147 g C_6H_6 + 15.3425 g C_6H_5Cl		14.9920 g C_6H_6 + 5.0414 g C_6H_5Cl	
t^0	φ	t^0	φ	t^0	φ
0.2	98.4	0.2	103.3	0.3	108.0
10.3	116.3	11.1	123.2	10.5	128.1
20.5	133.2	20.2	140.0	20.2	147.9
30.0	150.2	29.6	158.4	30.2	169.3
40.0	168.8	40.6	181.2	39.8	190.8
49.6	187.2	49.1	200.2	50.2	215.5
60.1	207.8	60.5	223.2	60.4	239.2
70.0	227.2	70.4	245.1	70.5	260.3
80.0	244.1	79.9	264.4	79.9	282.9

Tabelle 34. Benzol und Brombenzol.

5.0705 g C_6H_6 + 15.0078 g C_6H_5Br		10.0499 g C_6H_6 + 10.1461 g C_6H_5Br		14.5889 g C_6H_6 + 4.7972 g C_6H_5Br	
t^0	φ	t^0	φ	t^0	φ
0.1	79.8	0.1	91.2	0.1	101.8
9.8	93.1	10.2	108.1	8.6	118.0
11.0	94.3	20.3	125.8	19.9	140.4
19.4	106.3	30.4	144.2	30.3	162.0
30.3	123.4	40.1	163.3	40.6	185.2
40.1	139.2	51.4	184.5	50.2	207.1
49.9	155.3	60.7	203.6	60.4	230.3
60.1	172.1	70.2	223.8	70.5	253.2
70.5	190.3				

Tabelle 35. Benzol und Jodbenzol.

5·0965 g C_6H_6 + 15·1382 g C_6H_5J		15·0587 g C_6H_6 + 15·0299 g C_6H_5J	
t^0	φ	t^0	φ
0·1	61·3	0·3	83·2
8·6	75·9	7·7	94·8
22·1	93·9	21·2	117·2
30·5	105·2	30·9	134·0
40·3	119·2	40·4	154·5
50·1	134·1	49·7	169·8
61·0	155·0	59·0	186·6
69·4	163·3	69·7	207·8

deren binären Flüssigkeitsgemischen schon von W. Herz[1]) gefunden worden sind. Diese geradlinige Abhängigkeit der Fluidität vom spez. Volumen lässt sich auch in der Form der Batschinskischen Gleichung $v = a + b\varphi$ darstellen. In Tabelle 36 sind die Werte für die Konstanten a und b für die verschiedenen Gemische angegeben.

Tabelle 36.

Mischung	a	b
C_6H_6	1·0456	0·000596
15·0232 g C_6H_6 + 5·2170 g C_6H_5F . .	1·0032	0·000590
15·1185 g C_6H_6 + 14·9737 g C_6H_5F .	0·9635	0·000582
5·0238 g C_6H_6 + 15·1030 g C_6H_5F . .	0·9230	0·000577
C_6H_5F	0·8797	0·000574
14·9920 g C_6H_6 + 5·0414 g C_6H_5Cl .	0·9955	0·000566
15·0147 g C_6H_6 + 15·3425 g C_6H_5Cl .	0·9123	0·000560
5·1069 g C_6H_6 + 15·0108 g C_6H_5Cl .	0·8895	0·000558
C_6H_5Cl	0·8348	0·000555
14·5889 g C_6H_6 + 4·7972 g C_6H_5Br .	0·9421	0·000564
10·0499 g C_6H_6 + 10·1461 g C_6H_5Br .	0·8356	0·000523
5·0705 g C_6H_6 + 15·0078 g C_6H_5Br .	0·7320	0·000504
C_6H_5Br	0·6235	0·000501
15·0587 g C_6H_6 + 15·0299 g C_6H_5J .	0·7838	0·000507
5·0965 g C_6H_6 + 15·1382 g C_6H_5J . .	0·6540	0·000458
C_6H_5J	0·5192	0·000456

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **104**. 47 (1918).

Unter der bei den vorliegenden Flüssigkeitsgemischen experimentell gerechtfertigten Annahme, dass die spez. Volumina der Gemische sich additiv aus den spez. Volumen ihrer Komponenten zusammensetzen, lassen sich auch die Konstanten a nach der Mischungsregel berechnen, und es ist

$$a = a_1 \frac{p_1}{p_1 + p_2} + a_2 \frac{p_1}{p_1 + p_2}.$$

Die Übereinstimmung zwischen den so berechneten und gefundenen a-Werten ist befriedigend. Die Berechnung der Konstanten b der Mi-

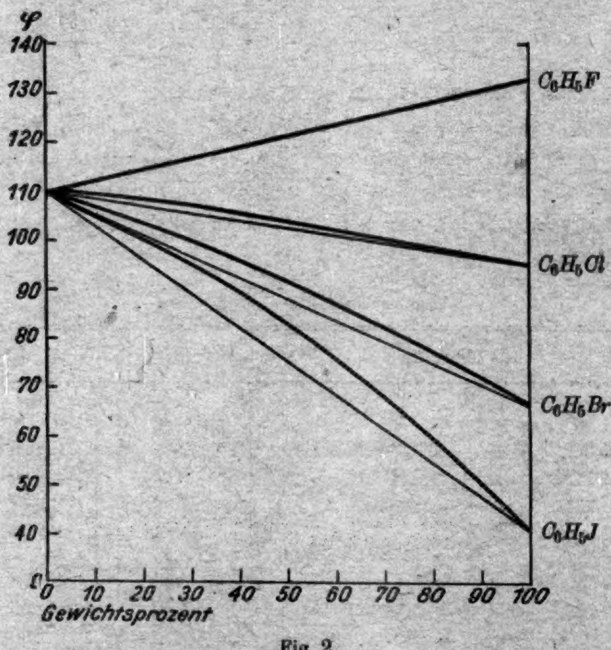


Fig. 2.

schungen aus den b-Werten der Komponenten ist umständlicher und erfordert unter der Annahme der Additivität der spez. Volumina auch die Kenntnis der Fluiditäten. Es ist

$$b = b_1 \frac{\varphi_1}{\varphi} \cdot \frac{p_1}{p_1 + p_2} + b_2 \frac{\varphi_2}{\varphi} \cdot \frac{p_2}{p_1 + p_2}.$$

Wir wollen nun die Beziehungen zwischen der Fluidität der Flüssigkeitsgemische und der Fluidität ihrer Komponenten untersuchen.

Die Fig. 2 und 3 geben die Abhängigkeit von φ von der Zu-

sammensetzung der Gemische bei 0° an. Sowohl aus der Gewichtsprozent- wie aus der Volumprozentkurve geht eindeutig hervor, dass von Additivität keine Rede ist, dass vielmehr die beobachteten φ-Werte nicht auf der geraden Verbindungslinie zwischen den φ-Werten der Komponenten, sondern auf konvexen oder konkaven Kurven liegen. Nur die beobachtete C_6H_6-C_6H_5F-Kurve im Gewichtsprozentdiagramm und die beobachtete C_6H_6-C_6H_5Cl-Kurve im Volumprozentdiagramm fallen mit den berechneten Werten zusammen. Je grösser aber sonst der

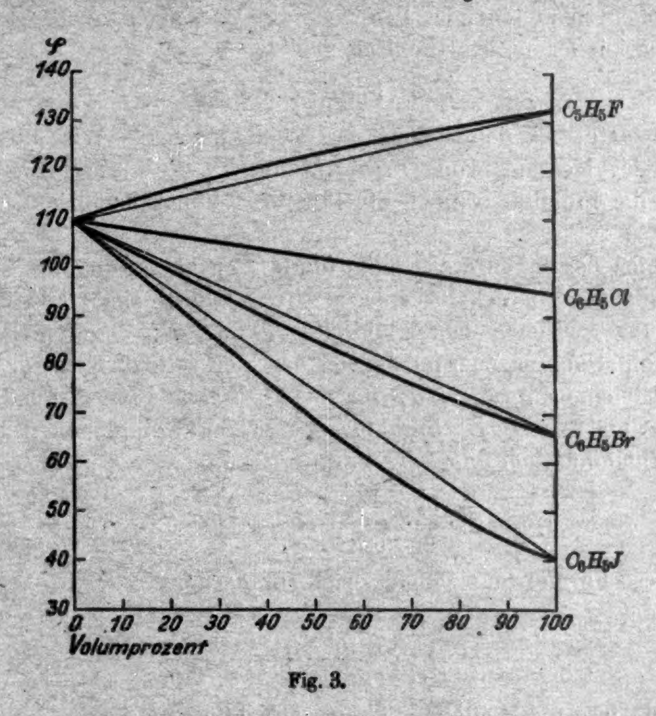


Fig. 3.

Unterschied in den Dichten der beiden Komponenten ist, desto grösser sind auch die Abweichungen von der geraden Mittellinie. Obwohl wir es mit zweifellos nichtassoziierten Flüssigkeiten zu tun haben, gehorchen die Mischungen weder der Gleichung von Lees[1]) noch der von Drucker[2]). Aber auch sämtliche anderen Gleichungen, welche die Fluiditäten oder die inneren Reibungskoeffizienten der Gemische und der Bestandteile miteinander in Beziehung zu setzen versuchen,

[1]) Phil. Mag. [6] 1, 128 (1901).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 76, 376 (1911).

versagen hier. Wenn sie auch bei den Gemischen angenähert zutreffen, bei denen die Dichten der Komponenten voneinander nur wenig abweichen, so liefern sie doch in den Fällen C_6H_6-C_6H_5Br und C_6H_6-C_6H_5J sehr mangelhafte Ergebnisse, die mit dem Experiment nicht genügend übereinstimmen. Binghams[1]) Behauptung, dass die Fluiditäten additiver Natur seien, trifft also nur sehr beschränkt zu. Auch die Gleichung von Dolezalek und Schulze[2]), die uns zuerst recht verheissungsvoll erschien und die Einwirkung der Moleküle beider Komponenten aufeinander berücksichtigt und nach welcher der innere Reibungskoeffizient des Gemisches

$$\eta = (V_1\sqrt{\eta_1} + V_2\sqrt{\eta_2})^2$$

ist, versagte bei den beiden letzten Gemischen. Wir müssen uns daher der Meinung von Dunstan und Thole[3]) anschliessen, dass weder die Fluiditäten noch die inneren Reibungskoeffizienten additiv sind.

Unter der in unseren Fällen gerechtfertigten Annahme, dass die Volumina der Flüssigkeitsgemische streng additiv sind, lässt sich eine Beziehung zwischen den Fluiditäten, bzw. den inneren Reibungskoeffizienten unter Zugrundelegung der hier geltenden Batschinskischen Gleichung $v = a + b\varphi$ für das Flüssigkeitsgemisch, und $v_1 = a_1 + b_1\varphi_1$ und $v_2 = a_2 + b_2\varphi_2$ für die beiden Komponenten ableiten. Man erhält nämlich unter der Voraussetzung $v = v_1 + v_2$ die Gleichung

$$\varphi = \varphi_1 \cdot \frac{b_1}{b} \cdot \frac{p_1}{p_1 + p_2} + \varphi_2 \cdot \frac{b_2}{b} \cdot \frac{p_2}{p_1 + p_2}.$$

Diese Formel unterscheidet sich von der Drucker-Kasselschen[4]) Gleichung

$$\varphi = \varphi_1 \frac{p_1}{p_1 + p_2} + \varphi_2 \frac{p_2}{p_1 + p_2}$$

dadurch, dass die Partialfluiditäten noch mit einem Faktor multipliziert sind, über dessen Bedeutung aber noch nichts ausgesagt werden kann. Diese Faktoren $\frac{b_1}{b}$ und $\frac{b_2}{b}$ können aus je zwei Messungen der spez. Volumina und der Fluiditäten des Gemisches und der beiden Komponenten bei zwei beliebigen Temperaturen bestimmt werden, und gelten

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **35**, 195 (1906).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 45 (1913).
[3]) The Viscosity of Liquids, S. 42 (1914).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 367 (1911).

dann für sämtliche anderen Temperaturen. Ob die Verhältnisse $\frac{b_1}{b}$ und $\frac{b_2}{b}$ nicht durch andere Verhältnisse ersetzt werden können, ist noch unentschieden. Möglicherweise steht die Lichtbrechung damit in Zusammenhang. Der von Batschinski[1]) konstruierte Zusammenhang zwischen b und der Wurzel des Produktes von Molekulargewicht und van der Waalsschen Konstante a reicht aber hier nicht aus.

Eine Berechnung der φ-Werte der Benzol-Jodbenzolgemische nach dieser Gleichung auf Grund der Batschinskischen Grundlage führte zu Fluiditätszahlen, die mit den experimentell gefundenen weit besser übereinstimmten, als die, welche nach anderen Formeln gefunden wurden. Immerhin lässt ihre Übereinstimmung noch zu wünschen übrig, so dass von einer Wiedergabe hier abgesehen werden soll. Bei den anderen Gemischen ist die Übereinstimmung naturgemäss noch besser, aber auch weniger entscheidend.

Dass das Chlorbenzol-Brombenzolgemisch sich nach Kremann, Gugl und Meingast[2]) additiv verhält, ist darauf zurückzuführen, dass die Dichten dieser beiden Bestandteile nicht genügend voneinander verschieden sind.

Der Einfluss der Temperatur auf die Fluidität macht sich wenig bemerkbar. Bei tieferen Temperaturen war die Fluidität des Fluorbenzols grösser als die des Benzols, obwohl dieses ein geringeres Molekulargewicht als jenes besitzt. Aber dieser Unterschied wird mit steigender Temperatur geringer, und von ungefähr 95 an hat das Fluorbenzol eine geringere Fluidität als das Benzol, so dass also von dieser Temperatur an die Reihenfolge des Benzols und seiner Halogenderivate die zu erwartende ist. Durch diesen verschieden grossen Einfluss der Temperatur auf die innere Reibung wird die Frage nach der Vergleichstemperatur für die Fluiditäten wohl neu aufgerollt.

Bei den untersuchten Gemischen ist der Einfluss der Temperaturänderung derselbe wie bei den reinen Bestandteilen. Das additive Verhalten von Mischungen aus Komponenten ähnlicher Dichten bleibt auch bei höheren Temperaturen erhalten, während die üblichen Gleichungen zur Berechnung der Fluiditäten und inneren Reibungkoeffizienten auch hier für die Gemische C_6H_6-C_6H_5J und C_6H_6-C_6H_5Br versagen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 84, 700 (1913).

[2]) Wien. Monatshefte 35, 1365 (1915).

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Dichten und spez. Volumina des Benzols, Fluor-, Chlor-, Brom- und Jodbenzols zwischen 0° und ihren Siedepunkten bestimmt, nachdem auf Grund der Eötvösschen Regel und der Trouton-Nernstschen Formel ihr normales Verhalten im flüssigen Zustande wahrscheinlich gemacht worden war.

2. Es wurden die Dichten und spez. Volumina der binären Gemische des Benzols mit seinen vier Monohalogenderivaten für je drei Konzentrationen zwischen 0° und 80° gemessen.

3. Ein Vergleich der beobachteten spez. Volumina mit den nach der Mischungsregel aus den spez. Volumen der Bestandteile berechneten der Gemische ergab Unterschiede, die innerhalb der Versuchsfehler liegen und sich durch diese erklären lassen und die zu dem Schlusse führen, dass die spez. Volumina der untersuchten normalen Flüssigkeitsgemische rein additiver Natur sind.

4. Es wurden die inneren Reibungskoeffizienten und die Fluiditäten des Benzols und seiner Monohalogenderivate zwischen 0° und den Siedepunkten gemessen. Unterhalb 95° besitzt das Fluorbenzol auffallenderweise eine grössere Fluidität als das Benzol, obwohl dieses das kleinere Molekulargewicht besitzt. Oberhalb 95° jedoch ist die Reihenfolge der Fluiditäten der untersuchten Stoffe die erwartete, nämlich die umgekehrte wie die ihrer Molekulargewichte. Die v-φ-Kurven bilden in jedem Falle gerade Linien, entsprechend der Batschinskischen Gleichung zwischen v und φ. Die Konstanten a und b der Batschinskischen Gleichung wurden für alle fünf Stoffe ausgewertet. Die Übereinstimmung der nach diesen Gleichungen berechneten und den beobachteten φ-Werten ist gut.

5. Ebenso wie das Fluorbenzol bei tieferen Temperaturen in bezug auf seine Fluidität aus der Reihenfolge herausfällt, nimmt es auch in bezug auf seinen Brechungskoeffizienten gegen Licht eine Ausnahmestellung ein.

6. Es wurden die Fluiditäten der Gemische des Benzols mit seinen Monohalogenderivaten zwischen 0° und 80° gemessen. Auch bei diesen binären Systemen bilden die v-φ-Kurven gerade Linien und gilt die Batschinskische Formel. Die Konstanten a und b dieser Gleichung wurden für jede Mischung berechnet. a lässt sich additiv für jedes Gemisch aus den a-Werten der Komponenten berechnen.

7. Die Fluiditäten und die inneren Reibungskoeffizienten der untersuchten Systeme lassen sich im allgemeinen nicht aus den ent-

sprechenden Werten der Bestandteile nach einer der bisher angegebenen Gleichungen berechnen. Sie versagen sämtlich bei den Systemen C_6H_6-C_6H_5Br und C_6H_6-C_6H_5J, bei denen sich die spez. Volumina der Bestandteile erheblich voneinander unterscheiden. Liegen die Dichten näher zusammen, so wird die Übereinstimmung besser, und beim Gemisch C_6H_6-C_6H_5F gilt die additive Gewichtsprozentformel, beim C_6H_6-C_6H_5Cl die additive Volumprozentformel genau.

8. Auf Grund der Batschinskischen Gleichung und unter Annahme der Additivität der spez. Volumina wurde zur Berechnung der Fluiditäten der Gemische aus den Fluiditäten der Bestandteile die Formel

$$\varphi = \varphi_1 \cdot \frac{b_1}{b} \cdot \frac{p_1}{p_1 + p_2} + \varphi_2 \cdot \frac{b_2}{b} \cdot \frac{p_2}{p_1 + p_2}$$

abgeleitet, die bis auf kleine, unregelmässige Abweichungen auch für das binäre System Benzol-Jodbenzol gilt.

Breslau, Anorg. Abteilung des Chem. Instituts der Universität.

Über die Einwirkung des Lichtes auf feuchtes Chlorgas.

Von

Ernst Radel.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 6. 20.)

Der beschleunigende Einfluss des Wasserdampfes auf die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff bei Belichtung wird bekanntlich erklärt durch die Annahme einer intermediären Verbindung zwischen Chlor und Wasserdampf im Lichte. Über die chemische Natur dieser Verbindung ist wenig sichergestellt. Man weiss nur nach Versuchen von P. V. Bevan[1]), dass sowohl im belichteten Chlor als auch im Chlorknallgas bei Anwesenheit von Wasserdampf Keime gebildet werden, auf welche Kondensation und Wolkenbildung erfolgen kann. Dass es sich hierbei nicht um eine einfache Kondensation von Wasserdampf um irgendwelche Chlorkerne handelt, beweisen die Versuche von Ludlam[2]), der zeigen konnte, dass reinstes Chlor nicht durch Schumannviolett lichtelektrisch erregt wird und auch keine Nebelkerne bildet. Zu einem ähnlichen Resultat gelangt M. Bodenstein[3]) auf Grund der Versuche von Hugh-Stott Taylor. Ferner zeigen Versuche von Kümmell[4]), dass die Leitfähigkeit von feuchtem Chlor bereits im Dunkeln merklich verschieden ist gegenüber derjenigen von trockenem Chlor, und dass sie bei Belichtung erheblich ansteigt.

Im folgenden soll in einfacher Weise die Umkehrbarkeit der zwischen Chlor und Wasserdampf im Lichte eintretenden Reaktion nach-

---

[1]) Proc. Roy. Soc. **72**, 5—6 (1903).
[2]) Phil. Mag. **6**, 23 (1912); Marx, Handb. d. Radiologie III, 388.
[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 205 (1916).
[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 409—412 (1911).

gewiesen und gezeigt werden, dass auch Ionisation eine ähnliche Wirkung wie das Licht ausübt.

Die zu den Versuchen gewählte Anordnung ist folgende:

Die Lichtstrahlen einer 5 Ampère-Bogenlampe werden, wie es Fig. 1 schematisch darstellt, durch einen Anastigmaten (Goerz, Dagor

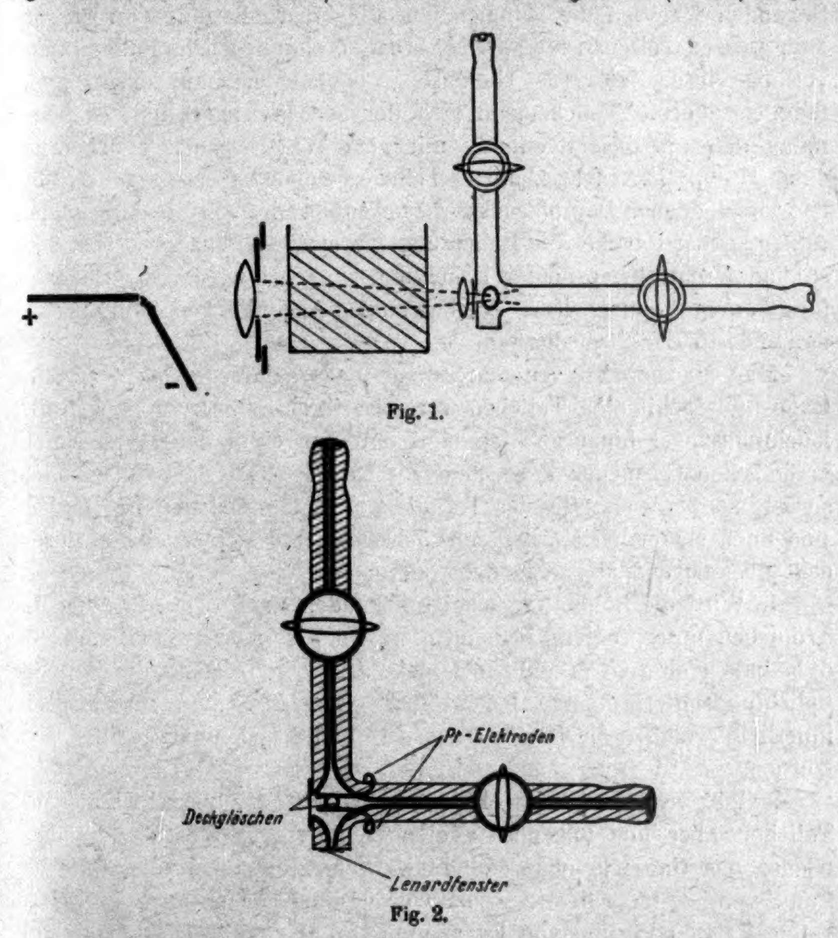


Fig. 1.

Fig. 2.

13·5 cm) und ein Mikroskopobjektiv (Zeiss AA, num. Apert. 0·30) — es genügen auch Objektive geringerer Apert. — in einer kleinen Beobachtungskammer (Fig. 2) aus schwarzem Glase mit aufgekitteten Deckgläschen konvergent gemacht. Rechtwinklig zum beleuchtenden Lichtkegel wird mit einem Mikroskop schwacher Vergrösserung beobachtet. Der Gang des Versuches ist folgender: Es wird zunächst bei

geschlossenem Sektorenverschluss des Anastigmaten die Bogenlampe in Betrieb gesetzt und die Kammer mit Chlor gefüllt. Wird dann durch Öffnen des Verschlusses die Chlorfüllung belichtet, so sieht man, wie fast momentan eine Unzahl kleinster Teilchen entsteht, die zunächst eine erhebliche Molekularbewegung besitzen. Nach wenigen Sekunden wachsen die Teilchen, die Molekularbewegung verschwindet zum grossen Teil, und die Partikel erhalten eine deutliche Fallbewegung vermöge ihrer Schwere. Gleichzeitig beobachtet man, dass die anfänglich enorme Teilchenzahl sich deutlich verringert hat. Es liegt nahe, dies im Zusammenhang mit dem Wachsen der Teilchen auf einen Destillationseffekt kleinster Teilchen auf etwas grössere vermöge des verschiedenen Dampfdruckes zurückzuführen. Wird nach erfolgtem Auftreten der Partikel die Belichtung für einige Minuten unterbrochen, so findet man bei erneuter Belichtung zunächst wieder die Beobachtungskammer optisch leer. Nach wenigen Augenblicken tritt aber der geschilderte Effekt wieder ein.

Man ist zunächst versucht, anzunehmen, dass die bei der ersten Exposition gebildeten Teilchen vermöge ihrer Schwere aus dem Beleuchtungskegel hinausgefallen sind und nur einer neuen noch nicht veränderten Gasmenge Platz gemacht haben. Dass dem jedoch nicht so ist, sondern dass in der Tat die gebildeten Teilchen im Dunkeln und auch schon bei stark geschwächtem Lichte sich wieder auflösen, geht überzeugend aus folgendem hervor:

1. Wird die Belichtung wenige Sekunden nach dem Auftreten der Tröpfchen unterbrochen, so sind diese noch so ausserordentlich klein, d. h. haben eine so erhebliche Molekularbewegung, dass die Zeit der Belichtungsunterbrechung bei weitem geringer ist, als die Fallzeit, innerhalb welcher die Partikel aus dem Lichtkegel hinausgefallen sein würden.

2. Viel schöner und viel deutlicher geht das Verschwinden der Teilchen aber aus folgendem Versuche hervor. Es werde zunächst wieder das Gas wie oben belichtet. Sofort entstehen die Teilchen. Dann werde eine Küvette — es wurde eine 17 cm lange mit einer kaltgesättigten Lösung von Ferroammonsulfat gefüllte Glasküvette mit parallelen Stirnwänden verwandt — in den Strahlengang zwischen Anastigmat und Beleuchtungsobjektiv gestellt. Man beobachtet alsdann, dass die Fallgeschwindigkeit der Teilchen abnimmt, die Molekularbewegung sich verringert, die Teilchen immer lichtschwächer werden und endlich die Grenze der Sichtbarkeit unterschreiten. Ein anderer, wenn auch nicht so schlagender Beweis für die Umkehrbar-

keit des beobachteten Vorganges ist darin zu erblicken, dass mit ein und derselben Kammerfüllung die Erscheinung über mehrere Tage, in einem Falle über mehr als zwei Wochen beliebig oft stets mit dem gleichen Resultate beobachtet werden konnte.

Die Dauer der Belichtung bis zum Auftreten der Teilchenbildung ist abhängig von dem Feuchtigkeitsgehalt des Chlors und von der Intensität der angewandten Beleuchtung. Sie schwankt etwa von $< 1/_{100}$ Sekunden für Chlor, welches vor Einleiten in die Beobachtungskammer durch Wasser geperlt ist, bis zu 30 und noch mehr Sekunden. Die Zahlen sind natürlich nur relativ. Versuche mit gänzlich trockenem Chlorgas (Kondensieren mit Kohlensäureschnee und Durchleiten durch H_2SO_4) ergaben keine Teilchenbildung. Etwaige durch die Vorgeschichte des Chlors vorhandenen Verunreinigungen übten keinen merklichen Einfluss auf den Reaktionsverlauf aus. Der beschriebene Effekt trat in allen Fällen auf, gleichgültig ob das Chlor vor Zumischung von Feuchtigkeit erst sorgfältig durch Vorlagen und Kondensieren bei -80° gereinigt wurde oder aus einer käuflichen Chlorbombe oder aus einem Kippschen Apparat mit Chlorkalkfüllung und Vorlagen aus Wasser und Schwefelsäure entnommen wurde.

Nachdem in der beschriebenen Weise die Umkehrbarkeit dieser Reaktion dargetan war, erschien es erwünscht, die physikalische Natur der Teilchen hinsichtlich ihres Ladungszustandes zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurden in die Beobachtungskammer zwei parallele Platindrähtchen eingeschmolzen, die als Elektroden für ein anzulegendes elektrisches Feld dienen sollten. Nachdem ich mich dann überzeugt hatte, dass die Anwesenheit der Platindrähte den Effekt nicht modifizierte, wurde ein elektrisches Feld angelegt von 120 Volt auf etwa 2—3 mm Elektrodenabstand. Wäre auch nur auf jedem Teilchen ein elektrisches Elementarquantum, so hätte die Feldstärke völlig ausgereicht, um durch die veränderte Fallbewegung eine Ladung auf den Teilchen zu verraten. Zahlreiche Versuche ergaben aber, dass bei der beschriebenen Reaktion die Teilchen elektrisch ungeladen bleiben. Einige wenige Partikel sind stets zu etwa gleichen Teilen positiv und negativ geladen. Dies hat aber seine Ursache in den in der Luft gebildeten Ionen. Umgekehrt erschien es interessant, nachzuprüfen, ob etwa ein den Teilchen aufgezwungener Ladungszustand die im Dunkeln rückwärts verlaufende Reaktion modifiziert. Auch diese Vermutung ist in zahlreichen qualitativen Versuchen verneint.

Es liegt nun nahe, die Wirkung von Ionisatoren auf die Reaktion

zu untersuchen. Es wurden zunächst die beiden Platinelektroden mit den Klemmen der Sekundärspule eines kleinen Induktoriums verbunden. Sobald ein Funken die Gasfüllung durchschlug, war im Moment die Beobachtungskammer mit einer dichten Wolke kleinster Nebeltröpfchen angefüllt. Die Ursachen für die Wolkenbildung bei Funkenentladung sind so mannigfach, dass dieser Versuch eigentlich wenig bedeutet. In derselben Weise ist die Wolkenbildung zu bewerten, die eintrat, als eine schwache Büschelentladung durch Verbinden einer Platinelektrode der Beobachtungskammer mit einer Klemme der Sekundärspule eines Tesla-Transformators im Gasgemisch erzeugt wurde.

Von besonderem Interesse war es, die Einwirkung radioaktiver Substanzen auf feuchtes Chlor zu studieren. Um die Wirkung der α-Strahlen zu untersuchen, wurde die Beobachtungskammer, wie schon in Fig. 2 gezeichnet, mit einem kurzen Stutzen versehen, der mit einem Lenardfenster verschlossen wurde. Wurde ein Poloniumpräparat unter das Fenster gehalten, so trat bei Belichtung des Chlors unter Einschaltung der Küvette mit der Mohrschen Salzlösung in den Strahlengang keine Teilchenbildung auf; eine Ionisation des Chlors war aber erfolgt. Denn die vielen Nebelteilchen die entstanden, wenn nun die Küvette aus dem Strahlengang herausgenommen wurde, zeigten zum grossen Teil eine elektrische Ladung. Da nach den voraufgegangenen Versuchen eine vollkommene Indifferenz des Chlors gegen die α-Strahlen höchst unwahrscheinlich war, wurde vermutet, dass der hervorgerufene Effekt lediglich zu schwach ist, um beobachtet werden zu können. Vielleicht wurden sehr wohl Teilchen gebildet, die jedoch unterhalb der Grenze der Sichtbarkeit liegen. Um ganz sicher zu gehen, wurde die Empfindlichkeit des Chlors dadurch erhöht, dass die Intensität des beleuchtenden Lichtkegels nach Entfernen der Küvette durch Verkleinern der am Anastigmaten befindlichen Irisblende so reguliert wurde, dass das Chlor in einem äusserst labilen Zustande sich befand. Die kleinste Vergrösserung der Blende, oder eine geringe Stromschwankung an der Bogenlampe verrieten sich sofort durch Auftreten einer grossen Zahl von Teilchen. Wurde das durch diesen Kunstgriff stark sensibilisierte Chlor mit α-Strahlen durch das Lenardfenster bombardiert, so trat jedesmal beim Nähern des Poloniumpräparates deutlich die Bildung einer erheblichen Zahl kleinster Teilchen auf. War das Gesichtsfeld des Mikroskopes vor Bestrahlung mit α-Strahlen fast vollkommen optisch leer, so war nunmehr eine so erhebliche Teilchenzahl gebildet, dass der die Kammer durchsetzende Lichtkegel von den gebildeten Partikeln dicht angefüllt war. Auch

diese bildeten sich im Lichte zurück. Für das gute Gelingen war es aber, wie gesagt nötig, dass durch geeignete Blendenstellung das Chlor in einen sehr metastabilen Zustand übergeführt wurde.

In derselben Weise wirkten auch die durchdringenden Strahlen von Radiumbromid, das in einer Glasröhre eingeschmolzen (1 mgr) der Beobachtungskammer genähert wurde. Aber auch hier nur gelang der Effekt, wenn der oben geschilderte Kunstgriff angewandt wurde.

Die Versuche, die zunächst rein qualitativ ausgeführt worden sind, gestatten natürlich nicht eine eindeutige Unterscheidung der Wirksamkeiten des Poloniums und des Radiumpräparates auf den beobachteten Effekt. Die im Vergleich zum Licht verhältnismässig grosse Unempfindlichkeit des feuchten Chlors gegen radioaktive Strahlen vereitelte die ursprünglich gehegte Hoffnung, die Schusskanäle wenigstens der α-Strahlen ultramikroskopisch sichtbar zu machen. Prinzipiell erscheint dieses Ziel aber bei einer genügend empfindlichen Reaktion durchaus erreichbar.

Zusammenfassung.

Es wurde die ultramikroskopische Beobachtungsmethode angewandt zum Studium einer Reaktion zwischen Chlor und Wasserdampf. Es wurden folgende Beobachtungen gemacht:

1. Wird feuchtes Chlor belichtet, so tritt nach einer Induktionsperiode, die bei der angewandten Beleuchtung zwischen etwa $^1/_{100}$ Sekunde und 30 Sekunden schwankt, ein feiner Nebel auf, dessen einzelne Tröpfchen verhältnismässig schnell wachsen.

2. Bei Abblenden der Beleuchtung verkleinern sich die Partikel und verschwinden schliesslich.

3. Derselbe Effekt wurde beobachtet, wenn das Chlor durch einen kleinen Induktionsfunken oder das Büschellicht eines Teslatransformators ionisiert wurde.

4. Bestrahlung mit Polonium und mit Radiumbromid wirkt in demselben Sinne, jedoch erheblich schwächer als das Licht.

5. Es wurde auf die Empfindlichkeit der beschriebenen Methode hinsichtlich des Studiums von Ladungserscheinungen bei Reaktionen und auf weitere Anwendungsmöglichkeiten hingewiesen.

Physikalisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule
zu Berlin.

Bücherschau.

Handfertigkeitskniffe im Laboratorium von Reinhold Thebis. 72 Seiten mit 80 Figuren. Leipzig, Ferdinand Hirt u. Sohn, 1920. Preis M. 2.— und Teuerungszuschlag.

Das kleine Heft ist für Schüler geschrieben, und soll für die im Laboratorium vorkommenden technischen Arbeiten Anleitung geben. Warum es gerade das Wort „Kniffe" im Titel führt, ist nicht zu ersehen. Die drei Hauptabschnitte behandeln Mechanikerarbeiten, Glasblasen und eine Anzahl Einzelarbeiten wie Härten, Kitten, Glasätzen usw. Der Inhalt ist einwandfrei und wird durch viele deutliche Abbildungen unterstützt, die freilich zum Teil nicht den Eindruck machen, als seien sie für das Buch besonders hergestellt. Dies würde auch wohl mit dem Preise nicht vereinbar gewesen sein. Jedenfalls erscheint das Heft für den angegebenen Zweck wohl geeignet. Kleine innerliche Mängel und einige Druckfehler, darunter Manquemme (statt Maquenne), ferner die inkorrekten Wörter Grad (für Grat), Kalzium und Zyan (statt Calcium und Cyan) sind vorhanden. *C. D.*

Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten. Von C. D. Harries. 258 Seiten. Berlin, J. Springer, 1919.

Damit ist die 1916 schon in Aussicht gestellte Zusammenfassung erschienen. In vier Abschnitten (natürliche Kautschukarten, künstliche Kautschukarten, Konstitution von Kautschuk und Guttapercha, endlich Verschiedenes, darunter einiges über die technische Analyse von Fabrikaten aus künstlichem Kautschuk) sind die hauptsächlich aus den Berichten und Annalen inhaltlich bekannten Arbeiten Harries' und seiner Schüler vereinigt. Auf fremde Leistungen ist besonders bei Behandlung der Priorität der Kautschuksynthese, die teilweise auch von englischer und russischer Seite in Anspruch genommen wird, eingegangen. Die übersichtliche Gruppierung des umfangreichen Materials, an dem sich bisher fast ausschliesslich die organische Chemie versucht hat, wird der Sache zugute kommen. Harries sagt im Schlusswort: „Die Erfahrungen der modernen Kolloidchemie sind bisher vom synthetischen Chemiker, meine Wenigkeit nicht ausgenommen, nicht genügend berücksichtigt worden, während wieder die eigentlichen Kolloidchemiker sich ausserstande erweisen werden, die schwierigen präparativen Aufgaben des Gebiets zu bewältigen, es sei denn, dass sie geschulte Organiker wären". Mag man die Erfahrungen, die zur Anwendung kommen könnten, einschätzen wie man will, eins ist jedenfalls zu bedauern, dass die „Hochkonjunktur" in künstlichen Produkten mit Kriegsende dahin zu sein scheint. So sehr diese Entwicklung seiner Zeit mit ihrem auf ganz bestimmte praktische Ziele gerichteten Arbeiten, die ruhige Stetigkeit der Erforschung unterbrochen hat, sie ermöglichte es doch andererseits auch dem Nichtorganiker, sich einheitlichen künstlichen Kautschuk in geeigneter Menge aus der Fabrik zu beschaffen und erleichterte ihm die Mitarbeit. *H. P.*
